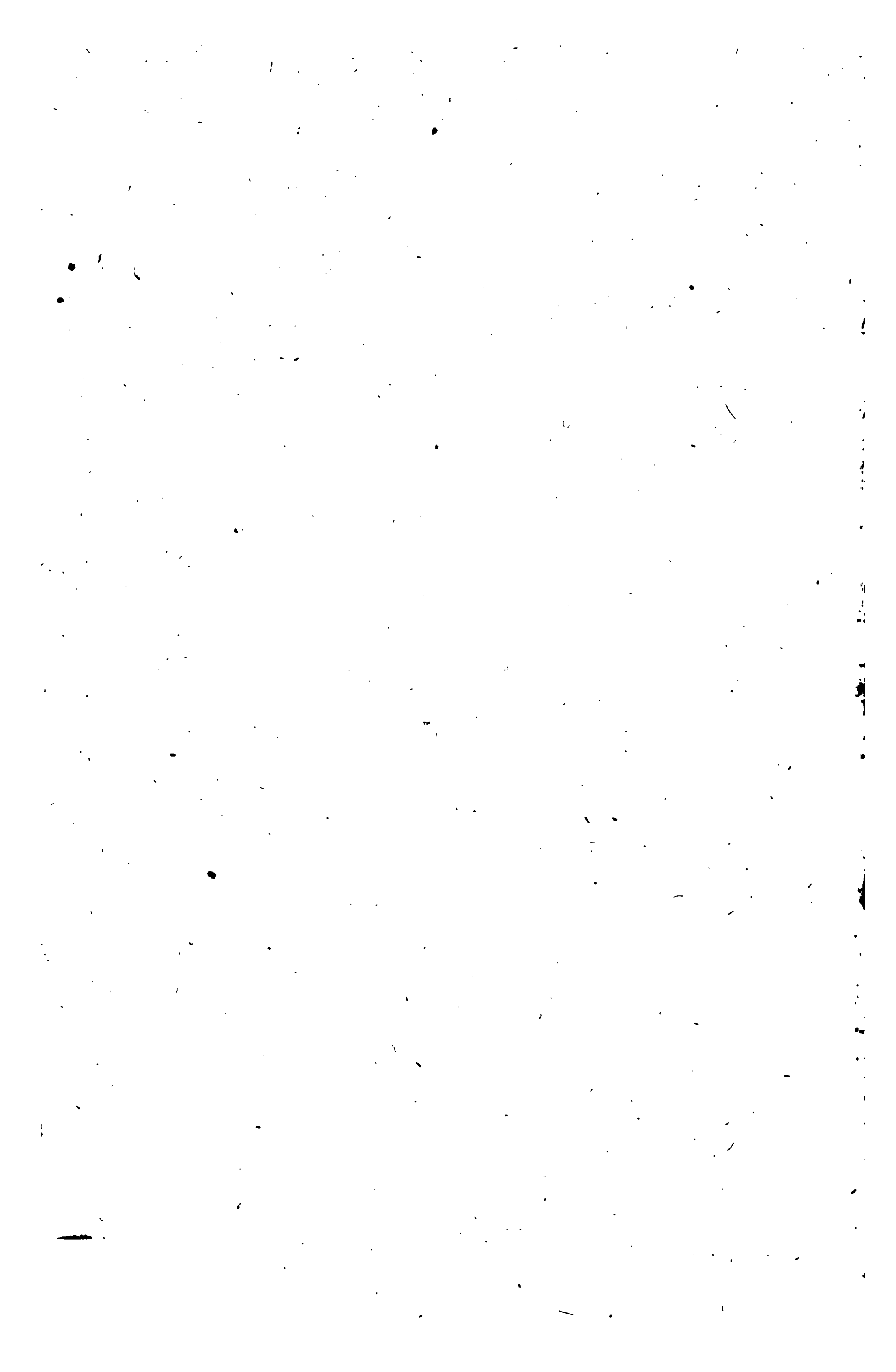


DIE

MINERAL - ANALYSE

IN BEISPIELEN

VON

F. WÖHLER.

MIT 7 HOLZSCHNITTEN.

ZWEITE, UMGEARBEITETE AUFLAGE.

GÖTTINGEN,
VERLAG DER DIETERICHSCHEN BUCHHANDLUNG.
1861.

Vorrede.

Das vorliegende Buch erschien zuerst unter dem Titel: „Practische Übungen in der chemischen Analyse". Ich glaubte ihm in dieser zweiten, wesentlich umgearbeiteten Auflage den anderen, wenn auch etwas anmaslichen, doch Inhalt und Zweck richtiger bezeichnenden Titel geben zu müssen. Es ist zunächst für das hiesige Laboratorium bestimmt, für dessen geübtere Abtheilungen es mir Bedürfniss war. Es liegt ihm die Ansicht zu Grund, dass es gewiss für die meisten Köpfe leichter ist, von einem bestimmten Falle aus zu einer klaren Einsicht allgemeiner Verhältnisse und Regeln zu gelangen, als umgekehrt sich nach allgemeinen Regeln in speciellen Fällen zurecht zu finden. Es ist dabei die Absicht gewesen, das Buch so einzurichten, dass es dem Studirenden zu denken, dem Lehrer zu erklären genug übrig lässt. Dem letzteren ist es auch überlassen, da wo es von Interesse ist, anzugeben, von wem einzelne Methoden herrühren und welche von mehreren nach seiner Ansicht die beste ist. Dass die Beispiele nicht überall in systematischer Ordnung stehen, möge man entschuldigen, es kommt am Ende hier wenig darauf an, zumal Inhalts-Verzeichniss und alphabetisches Register das Aufsuchen leicht machen werden.

Göttingen im Mai 1861.

Wr.

Inhalt.

Aequivalentgewichte der Grundstoffe.
Aequivalentgewichte von Verbindungen.

		Seite
1.	Chlornatrium	1
2.	Chlorsilber	2
3.	Schwefelsaur. Natron	—
4.	Weins. Kali-Natron	3
5.	Schwefels. Amm. Natr.	5
6.	Schwefels. Kali-Magnesia	6
7.	Kohlens. Kali-Magnes.	8
8.	Bittersalz u. Glaubers.	—
9.	Phosphors. Amm. Natron	9
10.	— Amm. Magnesia	10
11.	Chlorüre v. Kalium, Natrium u. Magnesium	12
12.	Bitterspath u. Dolomit	13
13.	Knochenerde	14
14.	Apatit	16
15.	Schwerspath, Cölestin u. Gyps	18
16.	Thonerde-Alaun	20
17.	Eisen-Amm.-Alaun	21
18.	Thonerde - Chrom-Alaun	—
19.	Wawellit	22
20.	Spinell	23
21.	Thonerde u. Eisenoxyd	24
22.	Phosphorsäure u. Eisenoxyd	25
23.	Eisenglanz u. Brauneisenstein	27
24.	Magneteisenstein	—
25.	Spatheisenstein	29
26.	Raseneisenstein	32
27.	Eisenprobe auf nassem Wege	33
28.	Eisen - Schmelzprobe	35
29.	Schwefels. Kupferoxyd	—
30.	Kupferkies	36
31.	Zinkblende	38
32.	Galmei	39
33.	Messing	40
34.	Mangan-, Eisen- und Zinkoxyd	42
35.	Kadmium und Zink	—
36.	Kadmium und Kupfer	43
37.	Bleiglanz	43
38.	Bleiweiss	44
39.	Pyromorphit	46
40.	Silber und Blei	47
41.	Silber und Kupfer	48
42.	Silber-Schmelzprobe	50
43.	Gold und Kupfer	—
44.	Gold und Silber	51
45.	Amalgame	52
46.	Quecksilberoxyd, Mennige u. Zinnober	54
47.	Zinn und Kupfer	55
48.	Zinn und Blei	56
49.	Wismuth, Blei u. Zinn	—
50.	Wismuth u. Kupfer	58
51.	Schweinfurter Grün	—
52.	Arsenik und Blei	60
53.	Arsenik und Zinn	—
54.	Tartarus stibiatus	62
55.	Antimon und Blei	—
56.	Bournonit	64
57.	Zinkenit	65
58.	Berthierit	66

		Seite
59.	Rothgiltigerz	66
60.	Zinn und Antimon	68
61.	Arsenik und Antimon	70
62.	Arsenik, Antimon und Zinn	71
63.	Fahlerz	72
64.	Argentan	77
65.	Kupfernickel	79
66.	Speiskobalt	85
67.	Kobaltglanz	86
68.	Mangan, Kobalt oder Nickel	88
69.	Meteoreisen	90
70.	Die Platinmetalle	92
71.	Platinerz	95
72.	Osmium-Iridium	98
73.	Platin-Rückstand	102
74.	Tellurerz	107
75.	Mesotyp	110
76.	Lievrit	112
77.	Olivin	113
78.	Datolith	114
79.	Boronatrocalcit	115
80.	Feldspath	116
81.	Augit, Granat, Epidot etc.	119
82.	Beryll	120
83.	Topas	121
84.	Flussspath	122
85.	Kryolith	123
86.	Zircon	124
87.	Cerit	126
88.	Gadolinit	130
89.	Thorit	132
90.	Triphyllin	132
91.	Sphen	135
92.	Titaneisen	136
93.	Rutil	138
94.	Columbit (Niobit)	140
95.	Tantalit	142
96.	Wolfram	143
97.	Scheelit	146
98.	Gelbbleierz	146
99.	Molybdänglanz	149
100.	Vanadinhaltiger Brauneisenstein	150
101.	Vanadinbleierz	151
102.	Chromeisenstein	152
103.	Chroms. Bleioxyd	154
104.	Uranpecherz	156
105.	Selenschlamm	159
106.	Selen-Flugstaub	161
107.	Selenblei	163
108.	Roheisen	164
109.	Frischschlacke	168
110.	Glas	172
111.	Thon	173
112.	Kalkstein, Mergel, Cäment	174
113.	Jod-, Brom- und Chlornatrium	175
114.	Rohes Kochsalz	177
115.	Pfannenstein	178
116.	Mineralwasser, Brunnenwass., Salzsoolen	179
117.	Ackererde	183
118.	Pflanzenaschen	188
119.	Guano	192
120.	Oxalsaurer u. phosphorsaurer Kalk	197
121.	Potasche- u. Soda-Probe	199
122.	Braunstein-Probe	205
123.	Chlorkalk-Probe	206
124.	Salpeter-Probe	208
125.	Schiesspulver	210
126.	Cyanwasserstoffsäure	211
127.	Kaliumeisencyanür	212
128.	Verfahren bei einer Arsenik-Vergiftung	213
129.	Verfahren bei einer Phosphor-Vergiftung	233

Aequivalentgewichte der Grundstoffe.

Aluminium	Al	13,7	Nickel	Ni	29,5
Antimon	Sb	120,3	Niobium	Nb	48,8
Arsenik	As	75	Osmium	Os	99,6
Barium	Ba	68,5	Palladium	Pd	53,3
Beryllium	Be	7,0	Phosphor	P	31
Blei	Pb	103,5	Platin	Pt	98,7
Bor	B	10,9	Quecksilber	Hg	100
Brom	Br	80	Rhodium	R	52,2
Calcium	Ca	20	Ruthenium	Ru	52,2
Cerium	Ce	46	Sauerstoff	O	8
Chlor	Cl	35,5	Schwefel	S	16
Chrom	Cr	26,7	Selen	Se	39,7
Didym	D	48	Silber	Ag	108
Eisen	Fe	28	Silicium	Si	21
Erbium	E		Stickstoff	N	14
Fluor	F	19	Strontium	Sr	43,8
Gold	Au	197	Tantal	Ta	68,8
Jod	I	127	Tellur	Te	64
Iridium	Ir	99	Terbium	Tb	
Kadmium	Cd	56	Thorium	Th	59,6
Kalium	K	39,2	Titan	Ti	25
Kobalt	Co	29,5	Uran	U	60
Kohlenstoff	C	6	Vanadium	V	68,6
Kupfer	Cu	31,7	Wasserstoff	H	1
Lanthan	La	46,4	Wismuth	Bi	210
Lithium	Li	7	Wolfram	W	92
Magnesium	Mg	12	Yttrium	Y	
Mangan	Mn	27,5	Zink	Zn	32,6
Molybdän	Mo	48	Zinn	Sn	59
Natrium	Na	23	Zirconium	Zr	44,8

Aequivalentgewichte einiger Verbindungen.

Verbindung	Aequivalentgewicht
Ammon.-Platinchlorid	223,2
Alaun, kryst.	474,6
Arseniks. Ammon. Magnesia	190
Borax, kryst.	190,8
Chlorammonium	53,5
Chlorsaures Kali	122,7
Chromsaurer Baryt	127,3
Chromsaures Bleioxyd	162,2
Chromsaures Kali	97,9
— zweifach	146,6
Cyan	26
Cyansilber	134
Essigs. Bleioxyd, kryst.	189,5
Fluorborkalium	126,1
Fluorkieselbarium	418,5
Fluorkieselkalium	330,5
Fluorkieselnatrium	282
Kalihydrat	56,2
Kaliumeisencyanür	184,4
— kryst.	211,4
Kalium-Platinchlorid	244,4
Kieselsäure, SiO^3	45
Kohlensaur. Ammoniak sesqui	118
— Baryt	98,6
— Kali	69,2
Kohlensaur. Kalk	50
— Natron	53
— kryst.	143
Manganoxyd-Oxydul	114,5
Mennige	342,5
Natronhydrat	40
Oxalsäure, kryst.	63
Oxals. Kali, zweifach	146,2
[b] Phosphors. Natron	133
[c] — kryst.	358
Phosphors. Magnesia	111
Salpeters. Baryt	130,6
— Bleioxyd	165,5
— Kali	101,2
— Natron	85
Schwefelsäure, conc.	49
Schwefels. Ammoniak	66
— Baryt	116,6
— Bleioxyd	151,5
— Eisenoxydul, kryst	139
— Kali	87,2
— Kalk, kryst.	86
— Kupferoxyd, kryst.	124,7
— Natron	71
— — kryst.	161
— Strontian	91,8
Weinstein	188,2

Register*).

Aluminium.

Bestimmung der Thonerde Seite 20.

Antimon.

Bestimmung 62—64 u. 72.

Arsenik.

Bestimmung und Trennung von Arsenik- und arseniger Säure 58. — Trennung vom Antimon 70. — Unterscheidung vom Antimon 227. — Aufsuchung bei Vergiftungen 213.

Barium.

Bestimmung des Baryts 2.

Beryllium.

Bestimmung und Trennung der Beryllerde von der Thonerde 120. — Darstellung 120.

Blei.

Bestimmung 44—46. — Trennung vom Antimon 62. — Vom Arsenik 60.

Bor.

Bestimmung der Borsäure 114. — Aufsuchung in Mineralwassern 180.

Brom.

Aufsuchung 178. — Bestimmung 176.

Calcium.

Bestimmung des Kalks 14. — Trennung vom Baryt 18 u. 19. — Vom Bleioxyd 45. — Von der Borsäure 114.

*) Die Trennungen der einzelnen Körper von einander sind in alphabetischer Ordnung aufzusuchen, also z. B. die Trennung von Kali und Natron unter Natrium, die von Nickel und Zink unter Zink.

Cerium.

Darstellung, Eigenschaften und Trennung der Cerit-Oxyde 126.

Chlor.

Bestimmung 1. — Trennung vom Brom 176. — Chlorkalk-Probe 206.

Chrom.

Bestimmung des Chromoxyds 153. — Trennung von der Thonerde 21. — Trennung der Chromsäure vom Bleioxyd 154. — Bestimmung 154 u. 156.

Didym.

Darstellung, Eigenschaften und Trennung der Cerit-Oxyde 126.

Eisen.

Bestimmung 27 u. 29. — Titrirprobe 33. — Schmelzprobe 35. — Trennung von Oxyd und Oxydul 27. — Trennung von der Thonerde 24. — Vom Antimon 66. — Vom Kalk 112. — Von den Cerit-Oxyden 126. — Vom Chromoxyd 152.

Fluor.

Aufsuchung 16. — Bestimmung 121 — 123. — Trennung vom Aluminium 121 u. 123. — Vom Calcium 122.

Gold.

Bestimmung 50.

Jod.

Aufsuchung 177, 178, 181. — Bestimmung 176. — Trennung vom Brom. 176 — Vom Chlor 178. —

Iridium.

Eigenschaften 93. — Bestimmung 96. — Darstellung 102.

Kadmium.

Bestimmung 42.

Kalium.

Bestimmung 3. — Potasche-Probe 199. — Salpeter-Probe 208.

Kobalt.

Darstellung 85. — Bestimmung 86. — Trennung vom Arsenik 85. u. 86. — Vom Eisen 85.

Kohlenstoff.

Bestimmung im Eisen 165. — Kohlensäure Bestimmung 8 u. 203.

Kupfer.

Bestimmung 35 u. 37. — Trennung vom Antimon 72. — Vom Arsenik 58 u. 72. — Vom Blei 64. — Vom Eisen 36. — Vom Kadmium 43. — Vom Kobalt 85.

Lanthan.

Darstellung, Eigenschaften und Trennung der Cerit-Oxyde 126.

Lithium.

Bestimmung des Lithions 132. — Darstellung 134. — Trennung vom Eisen 132. — Vom Kali 134. — In Mineralwassern 182.

Magnesium.

Bestimmung der Magnesia 6. — Trennung von der Thonerde 23. — Vom Kalk 13. — Vom Eisen 29. — Vom Kali 12. — Vom Lithion 132.

Mangan.

Bestimmung des Oxyduls 31. — Trennung von der Thonerde 119. — Vom Kalk 31. — Vom Eisen 29. — Vom Kobalt 88. — Vom Lithion 134. — Von der Magnesia 31. — Braunsteinprobe 205.

Molybdän.

Bestimmung der Molybdänsäure 148 u. 149. — Trennung vom Bleioxyd 148. — Darstellung 146 u. 149.

Natrium.

Bestimmung 1. — Trennung vom Aluminium 123. — Von der Borsäure 115. — Vom Chlor 1. — Vom Fluor 122. — Vom Kali 3. — Vom Lithion 135. — Von der Magnesia 12. — Soda-Probe 199.

Nickel.

Bestimmung und Darstellung 79. — Trennung vom Arsenik 79. — Vom Eisen 79. — Vom Kobalt 80 u. 81. — Vom Kupfer 77. — Vom Mangan 88.

Niob.

Bestimmung 140. — Trennung vom Eisen und Mangan 140.

Osmium.

Eigenschaften und Bestimmung 94. — Trennung vom Iridium 96 u. 98. — Darstellung 98 u. 102.

Palladium.

Eigenschaften und Bestimmung 92. — Trennung vom Eisen und Kupfer 92. — Vom Iridium und Osmium 96.

Phosphor.

Bestimmung der Phosphorsäure 9. — Trennung von der Thonerde 22. — Von der Arseniksäure 47. — Vom Bleioxyd 46. — Vom Kalk 14 u. 16. — Vom Eisenoxyd 25 u. 32. — Von der Magnesia 10. — Bestimmung in Pflanzenaschen 188. — Phosphor-

saurer und oxalsaurer Kalk 197. — Aufsuchung des Phosphors bei Vergiftungen 233.

Platin.

Eigenschaften 92. — Bestimmung 96. — Trennung vom Iridium und Osmium 96. — Vom Palladium 97. — Platinrückstand 102.

Quecksilber.

Bestimmung 52. — Trennung vom Arsenik und Antimon 76. — Vom Kupfer 52. — Vom Blei 54.

Rhodium.

Eigenschaften und Bestimmung 93 u. 97. — Trennung vom Iridium, Osmium und Platin 96.

Ruthenium.

Eigenschaften 94. — Darstellung, Bestimmung und Trennung von den anderen Platinmetallen 98 u. 102.

Schwefel.

Bestimmung 36. — Trennung vom Antimon 65, 72 u. 73. — Vom Arsenik 65 u. 72. — Vom Blei 44. — Vom Eisen 36. — Vom Kupfer 36. — Vom Molybdän 149. — Vom Quecksilber 54.

Bestimmung der Schwefelsäure 2. — Trennung vom Baryt 18. — Vom Bleioxyd 44. — Vom Kalk 18.

Selen.

Darstellung und Bestimmung 159, 161 u. 163. — Trennung vom Blei 163. — Vom Eisen und Kupfer 162. — Vom Quecksilber 160 u. 161. — Vom Schwefel 162 u. 163.

Silber.

Bestimmung 1 u. 48. — Silberschmelzprobe 50. — Trennung von Antimon und Arsenik 66. — Vom Blei 47. — Vom Chlor 2 u. 49. — Vom Gold 51. — Vom Kupfer 48. — Vom Quecksilber 53. — Vom Schwefel 66.

Silicium.

Bestimmung der Kieselsäure 110. — Aufschliessung unlöslicher Silicate 116, 120, 125. — Trennung vom Fluor 121 u. 123. — Bestimmung des Si im Roheisen 165.

Stickstoff.

Bestimmung im Guano 195. — Bestimmung des Ammoniaks 5. — des Cyans 211. — der Cyanwasserstoffsäure 211. — Aufsuchung der Salpetersäure 180. — Salpeterprobe 208. — Analyse des Schiesspulvers 210.

Strontium.

Bestimmung 18. — Trennung vom Baryt 18. — Vom Kalk 18. —

Tantal.

Eigenschaften und Bestimmung der Tantalsäure 142. — Trennung von Eisen und Mangan 142. —

Tellur.

Darstellung und Bestimmung 107. — Trennung vom Blei, Gold und Silber 107.

Thorium.

Darstellung und Bestimmung der Thorerde 132.

Titan.

Bestimmung der Titansäure 135, 136, 138. — Trennung von der Kieselsäure 135. — Vom Kalk 135. — Vom Eisenoxyd 136. — Von der Tantalsäure 143. — Darstellung 138.

Uran.

Bestimmung, Trennung von anderen Oxyden und Darstellung 156.

Vanadin.

Bestimmung 150. — Trennung der Vanadinsäure vom Bleioxyd 151. — Darstellung aus vanadinhalt. Eisenstein 150. — Aus Frischschlacke 169.

Wasserstoff.

Bestimmung des Wassers in Salzen 2, 3, 6, 8, 9, 110.

Wismuth.

Bestimmung 57. — Trennung vom Blei 56. — Vom Kupfer 58.

Wolfram.

Bestimmung der Wolframsäure 145. — Trennung vom Eisen- und Manganoxydul 145. — Vom Kalk 146. — Von der Niobsäure 140. — Darstellung 143.

Yttrium.

Bestimmung und Trennung der Yttererde 130.

Zink.

Bestimmung 38. — Trennung vom Antimon und Arsenik 72. — Vom Eisen 39 u. 42. — Vom Kadmium 42. — Vom Kupfer 40. — Vom Nickel 78. — Vom Schwefel 38. — Vom Manganoxyd 42.

Zinn.

Bestimmung 55. — Trennung vom Antimon 68. — Vom Arsenik 60. — Vom Blei 56. — Vom Kupfer 55. — Vom Quecksilber

53. — Vom Schwefel 57 u. 61. — Vom Wismuth 56. — Vom Wolfram 140 Note.

Zirconium.

Bestimmung der Zirconerde 124. — Trennung vom Eisenoxyd 125. — Von der Kieselsäure 124.

---

1. Chlornatrium.

NaCl.

Vollkommen reines, krystallisirtes Kochsalz wird, zur Entfernung des eingeschlossenen Wassers, stark erhitzt, gewogen, in Wasser gelöst, die Lösung mit Salpetersäure etwas sauer gemacht, erwärmt und das Chlor, unter starkem Umrühren der Flüssigkeit, durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Nachdem sich das Chlorsilber vollständig abgesetzt und die Flüssigkeit sich vollständig geklärt hat, wird es abfiltrirt und anfangs, damit es nicht milchig durchläuft, mit heissem salpetersäurehaltigem Wasser, zuletzt mit reinem Wasser möglichst vorm Licht geschützt ausgewaschen. Nachdem es vollständig getrocknet ist, wird es so viel wie möglich vom Filtrum abgelöst und in einem gewogenen Porzellantiegel über der Spirituslampe geschmolzen. Alsdann wird das Filtrum für sich vollständig verbrannt, die Asche auf das erkaltete Chlorsilber gelegt, zur Oxydation des reducirten Silbers mit einigen Tropfen Salpetersäure erwärmt, dann einige Tropfen Salzsäure zugemischt, abgedampft und wieder bis zum Schmelzen des Chlorsilbers erhitzt und nach dem Erkalten gewogen.

Zur Bestimmung des Natriums wird eine andere abgewogene Menge Chlornatrium in einem gewogenen Platintiegel allmälig mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, später damit erwärmt, bis alles Chlor als Salzsäure ausgetrieben ist, darauf die überschüssige Schwefelsäure vorsichtig abgeraucht und das zurückbleibende schwefelsaure Natron

zuletzt bis zum Glühen erhitzt, indem man, zur Zerstörung von saurem Salz, ein Stück kohlensaures Ammoniak in den Tiegel hält. Aus dem Gewicht des schwefelsauren Natrons wird das des Natriums berechnet.

---

2. Chlorsilber.

AgCl.

Zur Ausmittelung der Zusammensetzung des Chlorsilbers löst man eine abgewogene Menge reinen Silbers in verdünnter Salpetersäure, fällt die Lösung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und behandelt das gefällte Chlorsilber wie in Nr. 1.

Oder man erhitzt eine abgewogene Menge geschmolzenen Chlorsilbers in einer Kugelröhre über der Spirituslampe in einem Strom von Wasserstoffgas bis zur vollständigen Reduction und wägt das zurückbleibende Silber.

---

3. Schwefelsaures Natron.

$\dot{N}a\dddot{S} + 10aq.$

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wird eine abgewogene Menge des Salzes in einem Platintiegel vorsichtig und allmälig bis zur Verflüchtigung allen Wassers, zuletzt bis zum Glühen, erhitzt.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure wird das Salz in Wasser gelöst und durch Chlorbarium gefällt. Die Flüssigkeit wird dann erwärmt und darf nicht eher filtrirt werden, als bis sich der schwefelsaure Baryt vollständig abgesetzt hat. Man giesst sie dann ohne den Niederschlag von diesem klar ab auf das Filtrum, vermischt letzteren mit heissem Wasser, lässt ihn wieder absetzen, filtrirt die Flüssigkeit davon ab und behandelt ihn, ehe er auf das Filtrum gegeben wird, noch ein oder einige Mal auf dieselbe Weise,

um zu verhüten, dass er nicht theilweise durch das Filtrum gehe. Nachdem er vollständig ausgewaschen ist, wird er getrocknet, so viel wie möglich vom Filtrum abgelöst, dieses vollständig verbrannt und der Niederschlag dann geglüht und gewogen. Der Natrongehalt folgt aus der Gewichtsdifferenz.

---

4. Weinsaures Kali-Natron *).

Seignettesalz, $\dot{K}\overline{Tr} + \dot{Na}\overline{Tr} + 8\,aq$.

Die Bestimmung des Wassergehaltes erfordert längeres vorsichtiges Erhitzen. Noch unter 100^0 schmilzt das Salz und bei 120^0 geräth es in's Sieden, aber erst bis zu 215^0 erhitzt verliert es alles Wasser.

Zur Bestimmung der Basen wird das Salz geglüht, aus der kohligen Masse die Alkalien durch verdünnte Salzsäure ausgezogen, die abfiltrirte Lösung zur Trockne verdunstet, das Gemenge der Chlorüre in einem bedeckten Platintiegel bis zum schwachen Glühen erhitzt und gewogen. Hierauf wird es in wenigem Wasser aufgelöst und zu der Lösung ein Überschuss einer mäsig concentrirten Lösung von Platinchlorid getropft. Die Lösung wird dann mit dem Niederschlage im Wasserbade zur Trockne verdunstet, die Masse mit Alkohol übergossen und nach mehrstündiger Maceration das Kaliumplatinchlorid auf einem bei 100^0 getrockneten und gewogenen Filtrum abfiltrirt. Die ablaufende Lösung, welche das Natriumplatinchlorid enthält, muss noch stark gelb gefärbt sein. Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen bei 100^0 wird das Salz gewogen.

Die Menge des Chlornatriums findet man durch Abzie-

---

*) Zu erhalten durch Sättigen eines heissen Gemisches von Wasser und Weinsteinpulver mit kohlensaurem Natron, Filtriren und Krystallisiren.

hung der Gewichtsmenge des Chlorkaliums von dem ganzen Gewicht des ursprünglichen Gemenges. Sicherer ist es aber zur Controle die Menge des Chlornatriums direct zu bestimmen, dadurch dass man die abfiltrirte Lösung vorsichtig zur Trockne verdunstet und die Masse in einem bedeckten Platintiegel zum starken Glühen erhitzt, welches man, zur sicheren Zersetzung des Platinchlorids, wiederholt, nachdem man auf die Masse einige Krystalle von Oxalsäure gelegt hat. Nach dem Erkalten wird das Chlornatrium mit Wasser ausgezogen.

Hat man, wie es häufig in anderen Fällen vorkommt, die beiden Alkalien als schwefelsaure Salze und, wie gewöhnlich, mit überschüssiger Säure, so wird die Lösung und die meiste überschüssige Säure vorsichtig abgedampft und die Salzmasse in einem bedeckten Platintiegel zum Glühen erhitzt, während man wiederholt ein Stückchen kohlensaures Ammoniak in denselben hält. Hierauf wird das gemeinschaftliche Gewicht der beiden so erhaltenen neutralen Salze bestimmt.

Um sie in Chlorüre zu verwandeln, wird die Masse mit etwas Wasser benetzt, mit reinem Salmiak vermischt und im bedeckten Tiegel bis zur Verflüchtigung des überschüssigen Salmiaks erhitzt, was so oft wiederholt wird, bis das Gewicht constant bleibt, worauf die Chlorüre durch Platinchlorid getrennt werden.

Oder man fällt die Lösung der schwefelsauren Salze mit einer Lösung von reinem essigsauren Baryt, filtrirt den Niederschlag ab, verdunstet die Lösung zur Trockne und erhitzt den Rückstand zum Glühen. Aus der verkohlten Masse werden die Alkalien mit Wasser als kohlensaure Salze ausgezogen und dann durch Salzsäure in Chlorüre verwandelt.

---

5. Schwefelsaures Ammoniumoxyd-Natron *).

$\dot{N}a\dddot{S} + \dot{N}H^4\dddot{S} + 4aq.$

Zur Bestimmung des Natrongehaltes wird eine bei 50° getrocknete und abgewogene Menge des Salzes im Platintiegel allmälig und vorsichtig bis zum Glühen erhitzt und dabei zuletzt, zur Entfernung aller überschüssigen Schwefelsäure, ein Stück kohlensaures Ammoniak in den Tiegel gehalten. Aus dem erhaltenen schwefelsauren Natron wird der Natrongehalt berechnet.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure wird eine andere abgewogene Menge des Salzes in warmem Wasser gelöst und die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt (siehe Nr. 3). Aus dem abfiltrirten, gewaschenen und geglühten schwefelsauren Baryt wird der Schwefelsäuregehalt berechnet.

Um die Menge des Ammoniaks zu bestimmen, kann man auf zweierlei Weise verfahren.

a. Das gewogene Salz wird in der kleinsten erforderlichen Menge Wassers aufgelöst und die Lösung mit einem Überschuss einer Lösung von Platinchlorid in Alkohol vermischt. Hierdurch wird das Ammoniak als Ammoniumplatinchlorid gefällt. Nachdem es sich vollständig abgesetzt hat, wird es abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, getrocknet und vorsichtig geglüht (s. p. 4). Aus der zurückbleibenden Menge von Platin wird die des Ammoniumoxyds berechnet. Um sicher zu sein, dass das Platin nicht, gefällt durch den Alkohl, schwefelsaures Natron oder Chlornatrium enthalte, wäscht man es mit Wasser aus und wägt es noch einmal.

b. Aus dem abgewogenen Salz wird der Ammoniakgehalt durch Destillation mit mäsig concentrirter Natronlauge entwickelt und an Salzsäure gebunden. Es geschieht

---

*) Um es zu erhalten, theilt man verdünnte Schwefelsäure in zwei gleiche Hälften, neutralisirt die eine mit kohlensaurem Natron, mischt dann die andere hinzu, neutralisirt dann mit Ammoniak und verdunstet zum Krystallisiren.

diess in einem kleinen Kolben, versehen mit einer Eingussröhre, durch welche die Natronlauge eingegossen wird, und verbunden mit einem langen Kühlrohr, dessen Ende in mäsig starke Salzsäure taucht. Man erhält die Flüssigkeit so lange im Sieden, bis die Hälfte davon abdestillirt ist. Die salmiakhaltige Salzsäure wird dann in einem gewogenen Gefässe im Wasserbade vorsichtig zur Trockne verdunstet und der Salmiak gewogen, oder er wird in Ammoniumplatinchlorid verwandelt und dieses wie oben behandelt.

Nach der Bestimmung des Natrons, des Ammoniaks und der Schwefelsäure ergibt sich der Wassergehalt aus der Differenz. Indessen kann er auch dadurch controlirt werden, dass man das pulverförmige abgewogene Salz mit einem Überschuss von frisch gebrannter, wasser- und kohlensäurefreier Kalkerde im Platintiegel mengt, mit einer Lage Kalk bedeckt, das Ganze wägt und über der Spirituslampe zum stärksten Glühen erhitzt. Der Gewichtsverlust drückt die gemeinschaftliche Gewichtsmenge von entwichenem Ammoniak und Wasser aus.

---

6. Schwefelsaure Kali-Magnesia *),

$\dot{K}\ddot{S} + \dot{Mg}\ddot{S} + 6aq.$

Bei 133° verliert das Salz alles Wasser.

Die Menge der Schwefelsäure wird durch Fällung mit Chlorbarium bestimmt, siehe Nr. 3.

Zur Bestimmung der Magnesia wird eine andere abgewogene Quantität des Salzes in Wasser gelöst, mit Salmiak und darauf mit kaustischem Ammoniak vermischt und die Magnesia durch phosphorsaures Natron als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Erst nach 12 Stunden hat sich

---

*) Leicht krystallisirt zu erhalten durch Vermischen einer siedend gesättigten Lösung von 1 Th. schwefelsaurem Kali mit einer gesättigten Lösung von 1½ Th. Bittersalz.

der Niederschlag ganz ausgeschieden und erst dann wird er abfiltrirt. Er wird mit einem Gemisch von 3 Theilen Wasser und 1 Theil kaustischem Ammoniak, worin er ganz unlöslich ist, ausgewaschen. Nach dem Trocknen wird er geglüht und dadurch in $\dot{\mathrm{Mg}}^{2}\ddot{\mathrm{P}}$ verwandelt.

Der Kaligehalt folgt aus der Gewichts-Differenz.

Will man ihn direct bestimmen, wie es in vielen anderen Fällen, namentlich bei Mineral-Analysen, nothwendig ist, so wird das Salz in Wasser gelöst und Schwefelsäure und Magnesia mit einer heiss gesättigten Lösung von Barythydrat ausgefällt. Aus der von dem Niederschlage abfiltrirten Lösung wird der überschüssige Baryt durch ein Gemisch von kohlensaurem und kaustischem Ammoniak gefällt, die abfiltrirte Lösung mit Salzsäure gesättigt, abgedampft, das Chlorkalium schwach geglüht und gewogen.

Waren Kali und Natron vorhanden, so werden sie wie in Nr. 4 getrennt.

Aus dem gefällten Gemenge von schwefelsaurem Baryt und Magnesia wird letztere mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen und wie oben gefällt und bestimmt.

Eine andere Methode besteht darin, dass man die Lösung des schwefelsauren Magnesia-Alkalis mit frisch gefälltem kohlensaurem Baryt vermischt und längere Zeit gewaschenes Kohlensäuregas hindurchleitet. Der entstandene schwefelsaure Baryt wird abfiltrirt, die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet und die Masse nahe zum Glühen erhitzt. Sie ist nun ein Gemenge von kohlensaurem Baryt, Magnesia und kohlensaurem Alkali, welches letztere mit Wasser ausgezogen und, in Chlorür verwandelt, gewogen wird.

7. Kohlensaure Kali-Magnesia *).

$\dot{K}\ddot{C}^2 + 2\dot{Mg}\ddot{C} + 9aq.$

Durch Glühen verliert das Salz $\frac{3}{4}$ der Kohlensäure und alles Wasser und hinterlässt ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Magnesia, die durch Wasser getrennt und quantitativ bestimmt werden, indem man das Kali in Chlorkalium verwandelt. Das Auswaschen der Magnesia darf nicht unnöthig lange fortgesetzt werden, weil sie nicht ganz unlöslich ist.

Die ganze Menge der Kohlensäure im Salz findet man, indem man in dem zur quantitativen Kohlensäurebestimmung eingerichteten Apparat die Kohlensäure austreibt. Die Wassermenge folgt dann aus der Differenz.

Die ganze Kohlensäuremenge im Salz, plus der Wassermenge, lässt sich dadurch bestimmen, dass man in einem Platintiegel geschmolzenen Borax von Neuem schmilzt, nach dem Erkalten den Tiegel wägt, auf das Boraxglas das Salz legt, wägt und dann über der Spirituslampe so lange schmilzt, bis alle Kohlensäure entwichen ist und der Borax wieder klar fliesst. Der Gewichtsverlust drückt die Menge des entwichenen Wassers und der Kohlensäure aus.

---

8. Bittersalz und Glaubersalz,

$\dot{Mg}\dddot{S} + 7aq.$ und $\dot{Na}\dddot{S} + 10aq.$

100 Theile reines Bittersalz geben, nach dem Verfahren Nr. 6, 45,12 Theile phosphorsaure Magnesia. Ein mit Glaubersalz verfälschtes Bittersalz wird also eine dem beigemengten Glaubersalz entsprechende geringere Menge geben. Da 45,12 $\dot{Mg}^2\ddot{\overline{P}}$ 100 Theilen krystallisirtem Bittersalz entsprechen, so wird ein Bittersalz, welches z. B. nur

*) Krystallisirt zu erhalten aus einem Gemische einer Chlormagnesium-Lösung mit einer warm gesättigten Lösung von Kali-Bicarbonat.

40 Theile $\dot{Mg}^2\overset{\cdot\cdot}{\ddot{P}}$ gibt, nur 88,3 Procent wirkliches Bittersalz und 11,7 Procent Glaubersalz enthalten.

Um qualitativ Bittersalz auf Glaubersalz zu prüfen, vermischt man das Salz mit Kohlenpulver, trocknet es ein und erhitzt die Masse in einem Tiegel zum starken Glühen. Enthielt es schwefelsaures Natron, so zieht nun Wasser aus der erkalteten Masse Schwefelnatrium aus, welches mit Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelt und Kochsalz bildet.

Oder man fällt die Auflösung des zu prüfenden Salzes mit heiss gesättigtem Barytwasser, filtrirt und fällt aus der Lösung den überschüssigen Baryt mit einem Gemische von kohlensaurem und kaustischem Ammoniak, filtrirt und verdunstet, worauf kohlensaures Natron zurückbleibt, wenn das Salz Glaubersalz enthielt.

---

9. Phosphorsaures Ammonium-Natron *).

$$\dot{Na}\dot{N}H^4\dot{H} + \overset{\cdot\cdot}{\ddot{P}} + 8aq.$$

Eine abgewogene Menge des Salzes wird im Platintiegel allmälig und vorsichtig zuletzt bis zum Glühen und blasenfreien Schmelzen des Salzes erhitzt. Hierdurch werden Ammoniak und Wasser ausgetrieben, deren gemeinschaftliche Menge durch den Gewichtsverlust ausgedrückt wird. Der geschmolzene Rückstand ist $\dot{Na}\overset{\cdot\cdot}{\ddot{P}}$.

Die Bestimmung des Ammoniaks geschieht mit einer anderen Menge des Salzes wie in Nr. 5.

Um die Phosphorsäure zu bestimman wird das Salz in Wasser gelöst, mit etwas Salmiaklösung und kaustischem Ammoniak vermischt und mit einer Lösung von schwefel-

---

*) 6 Th. krystallisirtes phosphorsaures Natron werden mit Hülfe von Wärme in 2 Th. Wasser und in dieser Lösung dann 2 Th. Salmiak aufgelöst und filtrirt. Zur Reinigung wird das auskrystallisirte Salz in heissem, ammoniakhaltigem Wasser aufgelöst und nochmals krystallisiren gelassen.

saurer Magnesia gefällt, indem man den Niederschlag ganz so wie in Nr. 6 behandelt.

Zur directen Bestimmung des Natrons wird eine abgewogene Menge des Salzes in Wasser gelöst und die Phosphorsäure durch essigsaures Bleioxyd ausgefällt. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit wird das überschüssige Bleioxyd durch ein Gemische von kohlensaurem und kaustischem Ammoniak gefällt, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, filtrirt, zur Trockne verdunstet und die zurückbleibenden essigsauren Salze so lange unter Luftzutritt geglüht, bis das kohlensaure Natron farblos geworden ist.

Das phosphorsaure Bleioxyd könnte man, zu einer controlirenden Phosphorsäure-Bestimmung, durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzen, die Phosphorsäure abfiltriren und wie oben durch schwefelsaure Magnesia fällen.

---

10. Phosphorsaure Ammoniumoxyd-Magnesia *),

$$\dot{N}H^4 \dot{M}g^2 + \dddot{\bar{P}} + 12\,aq.$$

Durch Glühen wird das Salz in $\dot{M}g^2\dddot{\bar{P}}$ verwandelt.

Zur Bestimmung des Ammoniakgehaltes wird es in der kleinsten erforderlichen Menge Salzsäure aufgelöst, die Lösung mit Platinchlorid und Alkohol versetzt und der Platinsalmiak wie in Nr. 5 behandelt.

Um Phosphorsäure und Magnesia zu trennen und zu bestimmen wird das geglühte Salz mit dem vierfachen Gewicht von kohlensaurem Natron-Kali **) im Platintiegel über der Spirituslampe zusammengeschmolzen. Die Masse wird

---

*) Zu erhalten durch Fällung einer mit viel Salmiak versetzten Bittersalz-Lösung mit phosphorsaurem Natron und Auswaschen des Niederschlags mit verdünntem Ammoniak.

**) Bestehend aus gleichen At. $\dot{K}\ddot{C}$ und $\dot{N}a\ddot{C}$ oder 13 Theilen Kali- und 10 Th. Natronsalz. Ist auch leicht zu erhalten durch Glühen von kalkfreiem Seignettesalz, Auslaugen und Abdampfen zur Trockne.

mit Wasser ausgelaugt, die zurückbleibende Magnesia gewaschen, geglüht und gewogen.

Die alkalische Lösung wird mit Essigsäure gesättigt und die Phosphorsäure durch essigsaures Bleioxyd gefällt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, so viel wie möglich vom Filtrum abgelöst, dieses im Porzellantiegel verbrannt und der Niederschlag dann schwach darin geglüht und gewogen. Da seine Zusammensetzung variirt, so kann die Phosphorsäure-Menge nicht daraus berechnet werden. Er wird daher in verdünnter warmer Salpetersäure gelöst und das Bleioxyd durch Schwefelsäure gefällt, indem man alsdann, um es völlig auszufällen, Alkohol zumischt.

Das schwefelsaure Bleioxyd wird abfiltrirt, gewaschen, geglüht und gewogen. Aus seiner Menge wird die der Phosphorsäure berechnet.

Auch kann man das Ammoniak-Magnesiasalz in Essigsäure lösen, die Phosphorsäure durch essigsaures Bleioxyd fällen, aus der vom Niederschlage abfiltrirten Lösung das überschüssige Bleioxyd mit einem Gemische von kaustischem und kohlensaurem Ammoniak niederschlagen, erwärmen und filtriren. Die Flüssigkeit, welche essigsaure Magnesia enthält, wird abgedampft und der Rückstand geglüht, bis die Magnesia rein weiss geworden ist.

Eine andere Methode, Phosphorsäure und Magnesia zu trennen, besteht darin, dass man das geglühte Salz in wenig Salzsäure löst, zur Umwandlung der Phosphorsäure längere Zeit kocht, mit einer Auflösung von Eisenchlorid und dann mit einem Ueberschuss von essigsaurem Ammoniak versetzt und nochmals zum Sieden erhitzt. Hierdurch wird alle Phosphorsäure mit allem Eisen gefällt und die Magnesia bleibt gelöst. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Trockne verdunstet, bis zur Vertreibung der Ammoniaksalze erhitzt und die rückständige Masse dann mit Schwefelsäure benetzt, um schwefelsaure Magnesia zu bilden. Die überschüssige Säure wird verdampft und das zurückbleibende Salz gelinde

geglüht, aus dessen Menge die der Magnesia und folglich die der Phosphorsäure berechnet wird.

---

11. Die Chlorüre von Kalium, Natrium und Magnesium.

Bei der Analyse von Mineralien, die durch Salzsäure aufschliessbar sind, erhält man häufig nach Abscheidung der anderen Bestandtheile ein Gemenge der oben genannten Chlorüre. Die Lösung, wenn sie, wie gewöhnlich, Ammoniaksalze enthält, wird zur Trockne verdunstet und die Masse zur Verflüchtigung der letzteren im Platintiegel gelinde geglüht. Magnesia und Alkalien werden dann nach einer der folgenden Methoden getrennt:

1. Die Masse wird mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak benetzt, wieder zur Trockne verdunstet und zum Glühen erhitzt, während dessen man in den Tiegel mit aufgehaltenem Deckel ein Stück kohlensaures Ammoniak hält. Dieses wird öfters wiederholt, bis das Gewicht constant bleibt. Man hat dann ein Gemenge von Magnesia und Chloralkali, aus dem letzteres durch Wasser ausgezogen wird. Diese Trennungsmethode gelingt um so schwieriger, je mehr Chloralkalien vorhanden sind.

2. Das Gemenge der drei Chlorüre wird im Platintiegel mit etwas Wasser und reinem, fein geriebenem Quecksilberoxyd vermischt, digerirt, eingetrocknet und bedeckt geglüht, wobei allein das Chlormagnesium zersetzt und in Magnesia verwandelt wird.

3. Die Chlorüre werden in wenigem Wasser gelöst und die Lösung längere Zeit mit frisch gefälltem kohlensaurem Silberoxyd gekocht, wodurch allein das Chlormagnesium zersetzt wird. Der Niederschlag wird abfiltrirt, gewaschen und die gefällte kohlensaure Magnesia durch verdünnte Salzsäure ausgezogen.

4. Die Lösung der Basen wird mit etwas Salmiak und

mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und die Magnesia dann durch phosphorsaures Ammoniak gefällt (s. Nr. 6). Aus der abfiltrirten Lösung wird das Ammoniak abgedunstet und die Phosphorsäure des überschüssig zugesetzten Salzes dann durch essigsaures Bleioxyd als eine Verbindung von phosphorsaurem Bleioxyd und Chlorblei ausgefällt. Das überschüssige Bleioxyd wird durch ein Gemische von kohlensaurem und kaustischem Ammoniak gefällt, die Flüssigkeit digerirt und der Niederschlag abfiltrirt. Die Alkalien werden dann durch Abdampfen erhalten.

5. Die Chlorüre werden mit ungefähr dem 6fachen Gewicht Salpetersäure erwärmt und dadurch in salpetersaure Salze verwandelt. Die Lösung wird abgedampft und die Salze, unter wiederholtem Befeuchten, mit krystallisirter Oxalsäure erwärmt, wodurch alle Salpetersäure zerstört wird. Die kohlensauren Alkalien werden dann durch Wasser von der Magnesia getrennt.

6. Die Magnesia wird durch ein Gemische von Ammonium-Sesquicarbonat und kaustischem Ammoniak gefällt und mit demselben ausgewaschen. Bei Anwesenheit von Kalisalz enthält der Niederschlag ein wenig Kali, nach dem Glühen durch Wasser ausziehbar.

7. Sind die drei Basen an Schwefelsäure gebunden, so verfährt man wie in Nr. 4, oder man wägt sie nach dem Glühen zusammen, löst sie in wenigem Wasser, wägt die Lösung, giesst ungefähr die Hälfte davon ab, wägt den Rest. Aus der einen Hälfte wird die Magnesia durch Ammoniak und phosphorsaures Natron, aus der anderen das Kali durch Platinchlorid gefällt.

---

12. Bitterspath und Dolomit *);

$\dot{Ca}\ddot{C} + \dot{Mg}\ddot{C}$.

Das bei 100° getrocknete Mineral wird in verdünnter

*) Diese und andere zu Analysen dienende Mineralien sind im Rheinischen Mineralien-Comptoir zu Bonn billig zu haben.

Salpetersäure aufgelöst, die Lösung zuletzt, zur Oxydation von etwa vorhandenem Eisenoxydul, erhitzt, mit Ammoniak neutralisirt so lange zum Sieden erhitzt, als noch Ammoniak zu riechen ist, und ein etwa entstandner Niederschlag von Eisenoxyd abfiltrirt. Alsdann wird der Kalk durch oxalsaures Ammoniak gefällt.

Nachdem sich der Niederschlag unter gelinder Digestion vollständig abgesetzt hat, wird er abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, geglüht, mit kohlensaurem Ammoniak benetzt, eingetrocknet und wieder gelinde geglüht. Er wird dann als kohlensaurer Kalk gewogen. Oder er wird mit concentrirter Schwefelsäure benetzt, die überschüssige Säure abgeraucht, geglüht und als schwefelsaurer Kalk gewogen.

Nachdem die abfiltrirte Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak versetzt worden ist, wird die Magnesia durch phosphorsaures Natron gefällt und der Niederschlag wie in Nr. 6 behandelt.

Die Kohlensäuremenge im Mineral ergibt sich aus dem Verlust. Vermittelst des zur quantitativen Kohlensäure-Bestimmung eingerichteten Apparates könnte sie direct bestimmt werden.

---

13. Knochenerde,

$\dot{C}a^{3}\ddot{\bar{P}}$ mit $\dot{M}g^{3}\ddot{\bar{P}}$ und $\dot{C}a\ddot{C}$.

Weiss gebrannte Knochenmasse wird in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Austreibung aller Kohlensäure digerirt und phosphorsaurer Kalk und Magnesia durch Ammoniak gefällt. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, wird die Flüssigkeit, welche den an Kohlensäure gebunden gewesenen Kalk enthält, rasch abfiltrirt und der Niederschlag mit ammoniakhaltigem Wasser vollständig ausgewaschen.

Aus der Flüssigkeit wird der Kalk durch oxalsaures

Ammoniak gefällt und der Niederschlag wie in Nr. 12 behandelt.

Der Niederschlag von phosphorsaurem Kalk und Magnesia wird in der kleinsten Menge Salzsäure aufgelöst und der Kalk durch neutrales oxalsaures Kali gefällt. Man lässt den Niederschlag unter gelinder Digestion sich absetzen und neutralisirt dann die darüber stehende klare Flüssigkeit vorsichtig mit kohlensaurem Kali, um den in der frei gewordenen Oxalsäure aufgelösten oxalsauren Kalk zu fällen, der erst, nachdem er sich ganz abgesetzt hat, abfiltrirt werden darf. Aus der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit, welche alle Phosphorsäure und die Magnesia enthält, wird letztere durch Ammoniak als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt und der Niederschlag wie in Nr. 6 behandelt.

Aus der von diesem Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit, die freies Ammoniak enthalten muss, wird die Phosphorsäure durch schwefelsaure Magnesia gefällt.

Der sehr kleine Gehalt an Fluorcalcium in den Knochen kann nur qualitativ nachgewiesen werden in dem Ammoniak-Niederschlag aus der Lösung der Knochenerde in Salpetersäure.

Die Knochenerde kann auch auf die Weise analysirt werden, dass man sie, sehr fein gerieben, mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure längere Zeit bis nahe zum Sieden erhitzt, dann das meiste Wasser verdunstet und die Masse mit dem doppelten Volum absoluten Alkohols vermischt, welcher die Phosphorsäure auflöst. Die Masse wird filtrirt und die schwefelsauren Salze mit Alkohol gewaschen. Aus diesen zieht man dann mit Wasser die schwefelsaure Magnesia und einen Theil des schwefelsauren Kalks aus und trennt diese dann wie in Nr. 12. Der ungelöst bleibende schwefelsaure Kalk wird geglüht und gewogen. Die Phosphorsäure Lösung wird mit Wasser vermischt, der Alkohol abgedampft und die Phosphorsäure dann wie oben durch schwefelsaure Magnesia und Ammoniak gefällt.

Eine dritte Methode, die sich auf die Unlöslichkeit des phosphorsauren Zinnoxyds in Salpetersäure gründet, ist folgende: Die abgewogene Knochenmasse wird mit der mehrfachen, genau abgewogenen Gewichtsmenge reinen Zinns (Stanniols) in einem Kolben in mäsig starker Salpetersäure aufgelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt, verdünnt und das Zinnoxyd, welches alle Phosphorsäure aufgenommen hat, abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Was es mehr wiegt, als das aus der angewandten Zinnmenge entstehende Zinnoxyd nach der Rechnung wiegen müsste, ist Phosphorsäure. Die Trennung des in der Lösung enthaltenen Kalks und der Magnesia geschieht wie in Nr. 12.

Eine vierte Methode, überhaupt anwendbar zur Trennung der Phosphorsäure von Basen, besteht darin, dass man die Substanz in wenig Salpetersäure löst, die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd und hierauf mit kohlensaurem Silberoxyd versetzt und schüttelt, wodurch alle Phosphorsäure an Silberoxyd gebunden und gefällt wird, während die Basen aufgelöst bleiben und durch Salzsäure vom überschüssigen Silber getrennt werden können.

---

14. Apatit,

$3\dot{C}a^3\dddot{\bar{P}} + Ca\,Cl$ (oder $Ca\,F$).

Zur Bestimmung des Chlorgehalts wird eine abgewogene Menge des unzerriebenen Minerals in verdünnter Salpetersäure gelöst *) und das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd gefällt.

Den kleinen Fluorgehalt in gewissen Apatiten entdeckt man auf die Weise, dass man das fein gepulverte Mineral in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure ver-

*) Mancher derbe Apatit hinterlässt hierbei eine kleine Menge eines krystallinischen Pulvers, welches Kryptolith (phosphorsaures Ceroxydul) ist.

mischt, den Tiegel mit einer Glasplatte bedeckt, die mit einer dünnen aufgeschmolzenen Schicht von Wachs überzogen ist, in die man mit einer Nadel Schriftzüge gezeichnet hat, und den Tiegel am Boden mit einer so kleinen Flamme erwärmt, dass das Wachs nicht schmelzen kann. War Fluor vorhanden, so findet man nach dem Abwischen des Wachses die Schriftzüge geätzt. — Die Menge des Fluors wird aus dem Verlust bei der ganzen Analyse gefunden.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure und des Kalkes können die bei der Knochenerde angegebenen Methoden angewandt werden. Ausserdem noch folgende:

Man löst das Mineral in einer Schale in Salpetersäure auf und gibt so viel reines Quecksilber hinzu, dass nach der Sättigung der Säure noch ein Theil ungelöst bleibt. Hierauf verdunstet man im Wasserbade vollständig zur Trockne. Riecht sie noch nach Salpetersäure, die vollständig entfernt werden muss, so mischt man etwas Wasser hinzu und verdunstet von Neuem zur Trockne. Die Masse wird mit Wasser übergossen, auf einem möglichst kleinen Filtrum abfiltrirt und der Rückstand, der alle Phosphorsäure enthält, ausgewaschen.

Die Lösung enthält, ausser dem überschüssigen Quecksilber alle Kalkerde. Das Quecksilberoxydul wird durch Salzsäure ausgefällt. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das etwas gebildete Quecksilberoxyd durch Ammoniak. Enthält das Mineral Eisen oder andere durch Ammoniak fällbare Basen, so bleiben diese, nach dem Glühen des letzteren Niederschlags zurück. Aus der möglichst ohne Luftzutritt und rasch davon abfiltrirten Flüssigkeit wird die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak gefällt.

Das Filtrum mit dem abfiltrirten Quecksilber-Rückstand, welcher die Phosphorsäure enthält, wird gut getrocknet, der Inhalt in einen Platintiegel geschüttet, darin mit kohlensaurem Kali-Natron gemengt, und in eine darin gemachte Vertiefung das zusammengerollte Filtrum gelegt und mit Salz bedeckt. Hierauf wird der Tiegel unter einem

Eine dritte Methode, die sich auf die Unlöslichkeit des phosphorsauren Zinnoxyds in Salpetersäure gründet, ist folgende: Die abgewogene Knochenmasse wird mit der mehrfachen, genau abgewogenen Gewichtsmenge reinen Zinns (Stanniols) in einem Kolben in mässig starker Salpetersäure aufgelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt, verdünnt und das Zinnoxyd, welches alle Phosphorsäure aufgenommen hat, abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Was es mehr wiegt, als das aus der angewandten Zinnmenge entstehende Zinnoxyd nach der Rechnung wiegen müsste, ist Phosphorsäure. Die Trennung des in der Lösung enthaltenen Kalks und der Magnesia geschieht wie in Nr. 12.

Eine vierte Methode, überhaupt anwendbar zur Trennung der Phosphorsäure von Basen, besteht darin, dass man die Substanz in wenig Salpetersäure löst, die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd und hierauf mit kohlensaurem Silberoxyd versetzt und schüttelt, wodurch alle Phosphorsäure an Silberoxyd gebunden und gefällt wird, während die Basen aufgelöst bleiben und durch Salzsäure vom überschüssigen Silber getrennt werden können.

14. Apatit,

$3Ca^3\ddot{P} + CaCl$ (oder CaF).

Zur Bestimmung des Chlorgehalts wird eine abgewogene Menge des unzerriebenen Minerals in verdünnter Salpetersäure gelöst *) und das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd gefällt.

Den kleinen Fluorgehalt in gewissen Apatiten entdeckt man auf die Weise, dass man das fein gepulverte Mineral in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure ver-

*) Mancher derbe Apatit hinterlässt hierbei eine kleine Menge eines krystallinischen Pulvers, welches Kryptolith (phosphorsaures Ceroxydul) ist.

mischt, den Tiegel mit einer Glasplatte bedeckt, die mit einer dünnen aufgeschmolzenen Schicht von Wachs überzogen ist, in die man mit einer Nadel Schriftzüge gezeichnet hat, und den Tiegel am Boden mit einer so kleinen Flamme erwärmt, dass das Wachs nicht schmelzen kann. War Fluor vorhanden, so findet man nach dem Abwischen des Wachses die Schriftzüge geätzt. — Die Menge des Fluors wird aus dem Verlust bei der ganzen Analyse gefunden.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure und des Kalkes können die bei der Knochenerde angegebenen Methoden angewandt werden. Ausserdem noch folgende:

Man löst das Mineral in einer Schale in Salpetersäure auf und gibt so viel reines Quecksilber hinzu, dass nach der Sättigung der Säure noch ein Theil ungelöst bleibt. Hierauf verdunstet man im Wasserbade vollständig zur Trockne. Riecht sie noch nach Salpetersäure, die vollständig entfernt werden muss, so mischt man etwas Wasser hinzu und verdunstet von Neuem zur Trockne. Die Masse wird mit Wasser übergossen, auf einem möglichst kleinen Filtrum abfiltrirt und der Rückstand, der alle Phosphorsäure enthält, ausgewaschen.

Die Lösung enthält, ausser dem überschüssigen Quecksilber alle Kalkerde. Das Quecksilberoxydul wird durch Salzsäure ausgefällt. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das etwas gebildete Quecksilberoxyd durch Ammoniak. Enthält das Mineral Eisen oder andere durch Ammoniak fällbare Basen, so bleiben diese, nach dem Glühen des letzteren Niederschlags zurück. Aus der möglichst ohne Luftzutritt und rasch davon abfiltrirten Flüssigkeit wird die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak gefällt.

Das Filtrum mit dem abfiltrirten Quecksilber-Rückstand, welcher die Phosphorsäure enthält, wird gut getrocknet, der Inhalt in einen Platintiegel geschüttet, darin mit kohlensaurem Kali-Natron gemengt, und in eine darin gemachte Vertiefung das zusammengerollte Filtrum gelegt und mit Salz bedeckt. Hierauf wird der Tiegel unter einem

gut ziehenden Schornstein so lange (aber nicht zum Glühen) erhitzt, bis das freie Quecksilber verflüchtigt ist, und darauf bis zum starken Glühen und Schmelzen der Masse gebracht. Die Masse wird dann in Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt und die Phosphorsäure durch Ammoniak und schwefelsaure Magnesia gefällt.

---

15. Schwerspath, Cölestin und Gyps,

$\dot{Ba}\dddot{S}$, $\dot{Sr}\dddot{S}$, und $\dot{Ca}\dddot{S} + 2aq$.

Durch Glühen erfährt man die Wassermenge des Gypses.

Das Strontian- und das Kalksalz werden bei längerer Berührung mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur in kohlensaure Salze verwandelt, schwefelsaurer Baryt aber nicht. Bei Siedhitze oder mit kohlensaurem Natron ist die Zersetzung nicht so vollständig.

Die gemengten Salze müssen sehr fein gerieben und die Masse nachher sehr gut mit kaltem Wasser gewaschen werden. Salpetersäure löst dann das Strontian- und das Kalksalz auf mit Hinterlassung des schwefelsauren Baryts.

Dieser kann nur durch Schmelzen mit dem 4fachen Gewicht kohlensauren Kali-Natrons zersetzt werden. Die Masse wird dann mit siedendem Wasser aufgeweicht, der kohlensaure Baryt heiss abfiltrirt und mit siedendem Wasser gewaschen.

Die von den kohlensauren Erden abfiltrirten Lösungen werden vorsichtig mit Salzsäure neutralisirt, die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt und mit dem Niederschlage verfahren wie in Nr. 3.

Der kohlensaure Strontian und Kalk werden in verdünnter Salpetersäure aufgelöst und diese Lösung in einem verschliessbaren Kolben vollständig zur Trockne verdunstet. Die Salzmasse wird hierauf mit ungefähr dem doppelten Volumen eines Gemisches von gleichem Volumen absoluten

Alkohols und Aethers übergossen und verschlossen längere Zeit und unter öfterem Schütteln, aber ohne Wärme, damit stehen gelassen. Das Gemische löst allein den salpetersauren Kalk auf. Die Masse wird abfiltrirt und der ungelöst bleibende salpetersaure Strontian mit absolutem Alkohol und wohl bedeckt ausgewaschen.

Die Alkohollösung wird mit Wasser verdünnt, der meiste Alkohol verdunstet und der Kalk dann wie in Nr. 12 mit oxalsaurem Ammoniak gefällt.

Der salpetersaure Strontian kann, nach dem Trocknen über 100°, als solcher gewogen oder mit Schwefelsäure in schwefelsaures Salz verwandelt werden.

Hat man kohlensauren Baryt und kohlensauren Strontian zu trennen, so löst man sie in Salpetersäure, concentrirt die Lösung und fällt den Baryt durch frisch bereitete Fluorkieselwasserstoffsäure, die man mit einem gleichen Volumen Alkohol vermischt hat. Das Fluorkieselbarium wird auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt, mit schwachem Weingeist ausgewaschen und getrocknet.

Die davon abfiltrirte Strontianlösung wird mit Schwefelsäure versetzt, zur Trockne verdunstet, der schwefelsaure Strontian geglüht und gewogen.

Hat man Kalk und Baryt allein zu trennen, so wird die Lösung bedeutend verdünnt und der Baryt durch Schwefelsäure, der Kalk, nach dem Neutralisiren mit Ammoniak, durch oxalsaures Ammoniak gefällt.

Zur Trennung von Baryt und Strontian kann man auch das neutrale chromsaure Kali anwenden, wodurch allein der Baryt als chromsaures Salz gefällt wird, welches man nach dem Auswaschen und Trocknen glüht und wägt. Die Lösung der Salze muss aber vollkommen neutralisirt und bedeutend verdünnt sein. Der Strontian kann dann durch neutrales kohlensaures Ammoniak gefällt werden.

Aus neutralen Kalksalzen, mit einer Lösung von arseniger Säure vermischt, wird durch Ammoniak arsenigsaurer Kalk gefällt. In Baryt- und Strontiansalzen entsteht

auf diese Weise kein Niederschlag. Andrerseits wird Strontian neben Kalk durch die Fällbarkeit mit Gypslösung entdeckt.

---

16. Thonerde-Alaun,

$$\dot{K}\dddot{S} + \ddot{Al}\dddot{S}^3 + 24aq.$$

Das abgewogene reine Salz wird in Wasser gelöst und die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt (S. Nr. 3).

Aus der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Lösung wird die Thonerde nebst dem überschüssig zugesetzten Baryt durch mit Ammoniak neutralisirtes kohlensaures Ammoniak gefällt. Nach längerem Erwärmen wird der Niederschlag abfiltrirt, die Flüssigkeit abgedampft und die Salzmasse bis zur Verflüchtigung des Salmiaks erhitzt. Der schwach geglühte Rückstand ist Chlorkalium.

Der gemischte Thonerde-Baryt-Niederschlag wird in verdünnter Salzsäure gelöst und die Baryterde durch Schwefelsäure gefällt.

Aus der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit wird die Thonerde durch kohlensaures Ammoniak oder am besten durch Schwefelammonium gefällt, wodurch sie vollständiger gefällt wird als durch kaustisches Ammoniak.

Das gefällte Thonerdehydrat wird vollständig ausgewaschen, am besten mit heissem Wasser, vollständig getrocknet und zur Austreibung des Wassers bis zum starken Glühen erhitzt.

Der Wassergehalt des Alauns wird durch den Verlust ausgedrückt. Man kann ihn auch direct bestimmen durch vorsichtiges, sehr langes, zuletzt bis zum schwachen Glühen gesteigertes Erhitzen.

---

17. Eisenoxyd-Ammoniak-Alaun *),

$\dot{N}H^4\dddot{S} + \dddot{F}e\dddot{S}^3 + 24aq.$

In starker Glühhitze wird das Salz vollständig zersetzt und hinterlässt reines Eisenoxyd.

Zur Bestimmung des Ammoniaks verfährt man wie in Nr. 5 und zur Bestimmung der Schwefelsäure wie in Nr. 3.

Aus einer anderen Menge des in Wasser gelösten Salzes kann das Eisenoxyd, zur Controle, durch Ammoniak gefällt werden. Das gefällte Hydrat wird gewaschen, getrocknet und geglüht.

---

18. Thonerde-Chrom-Alaun **),

$$\dot{K}\dddot{S} + \left.\begin{matrix}\dddot{C}r \\ \dddot{A}l\end{matrix}\right\}\dddot{S}^3 + 24aq.$$

Die Schwefelsäure wird durch Chlorbarium gefällt wie in Nr. 3.

Aus der abfiltrirten Flüssigkeit werden Thonerde, Chromoxyd und überschüssiger Baryt durch mit kaustischem vermischtes kohlensaures Ammoniak gefällt. Erst nach längerer Digestion wird der Niederschlag abfiltrirt und vollkommen ausgewaschen.

---

*) Man digerirt gepulverten Roth- oder Brauneisenstein mit concentrirter Schwefelsäure, löst das gebildete weisse schwefelsaure Salz in Wasser, mischt schwefelsaures Ammoniak hinzu, filtrirt und lässt krystallisiren.

**) Man vermischt 3 Th. feingeriebenes zweifach-chromsaures Kali mit 15 Th. Wasser, mischt allmälig, so dass keine Erhitzung eintritt, 1 Th. conc. Schwefelsäure hinzu und leitet dann in die Flüssigkeit, indem man sie von Aussen abkühlt und nie über 40° warm werden lässt, so lange schwefligsaures Gas bis sie schwach darnach riecht. Nach einiger Zeit bilden sich darin Octaëder von reinem Chromalaun, die man für sich nehmen kann. Die Mutterlauge vermischt man mit dem gleichen Volum einer bei 40° gesättigten Lösung von Thonerde-Alaun, worauf dann das gemischte Salz in helleren Octaëdern anschiesst.

Die Flüssigkeit davon wird abgedampft, der Salmiak verdampft und das zurückbleibende Chlorkalium im bedeckten Tiegel gelinde geglüht.

Der gemengte Niederschlag wird noch nass vom Filtrum abgenommen und abgespült, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und gewaschen.

Die Lösung wird mit kaustischem Kali im Ueberschuss versetzt und mit Chlorgas gesättigt, bis alles Chromoxyd sich zu einer gelben Lösung von chromsaurem Kali gelöst hat. Die Thonerde bleibt dabei ungelöst bis auf eine kleine Menge, die durch kohlensaures Ammoniak und gelindes Digeriren ausgefällt wird.

Die von der Thonerde abfiltrirte Lösung des chromsauren Kalis wird vorsichtig mit überschüssiger Salzsäure und darauf mit etwas Alkohol versetzt und erhitzt, bis sie rein smaragdgrün geworden ist. Das Chromoxyd wird dann noch heiss durch kaustisches Ammoniak gefällt, gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

---

19. Wawellit,

$\dddot{\mathrm{Al}}^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}} + 12\mathrm{aq}.$

(und überhaupt phosphorsaure Thonerde).

1. Man schmilzt das fein geriebene Mineral, das in Salzsäure wenig löslich ist, im Silbertiegel mit Kalihydrat, löst die Masse in Salzsäure, fügt so viel Weinsäure hinzu, dass bei nachheriger Uebersättigung mit Ammoniak nichts gefällt wird, mischt dann Salmiak und schwefelsaure Magnesia hinzu und lässt die Flüssigkeit 24 Stunden lang verschlossen stehen. Der Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia wird dann wie in Nr. 6 behandelt. Er enthält basische weinsaure Magnesia, daher er nach dem Glühen in Salzsäure gelöst und nach längerem Erhitzen der Lösung von Neuem durch Ammoniak gefällt werden muss.

2. Man löst die frisch gefällte phosphorsaure Thonerde in der kleinsten erforderlichen Menge kaustischen Natrons, verdünnt, erhitzt zum Sieden und fügt eine Lösung von kieselsaurem Natron hinzu, so lange noch ein Niederschlag von kieselsaurer Thonerde entsteht. Zuletzt mischt man zur Fällung aller Kieselsäure concentrirte Salmiaklösung hinzu, erhitzt nochmals zum Sieden und filtrirt. Aus der Lösung wird die Phosphorsäure durch Ammoniak und Magnesiasalz gefällt.

Die kieselsaure Thonerde wird mit concentrirter Salzsäure zersetzt, die Masse im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Salzsäure benetzt, mit Wasser das Thonerdesalz ausgezogen und die Thonerde durch kohlensaures Ammoniak gefällt.

3. Die gewogene phosphorsäurehaltige Thonerde wird in concentrirter Salpetersäure gelöst und in dieser Lösung dann in der Wärme ein genau abgewogenes gleiches Gewicht von reinem Zinn (Stanniol) aufgelöst. Die Masse wird dann mit Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und das Zinnoxyd, welches alle Phosphorsäure aufgenommen hat, abfiltrirt, gewaschen und geglüht. Was es mehr wiegt, als es nach der angewandten Zinnmenge wiegen sollte, ist Phosphorsäure. Die Thonerde wird dann aus der neutralisirten Lösung durch Schwefelammonium gefällt.

Oder man versetzt die Auflösung der phosphorsauren Thonerde mit Zinnchlorid, erhitzt zum Sieden und fällt dann alles Zinnoxyd mit aller Phosphorsäure durch schwefelsaures Natron aus. — Die Genauigkeit dieser Methode ist noch nicht bestätigt. Bei Gegenwart von Eisenoxyd würde ein Theil davon mit niederfallen.

---

20. Spinell,

$\dot{\mathrm{Mg}}\dddot{\mathrm{Al}}$,

(und überhaupt Thonerde und Magnesia).

Das im Stahlmörser sehr fein gepulverte und nachher

mit verdünnter Salzsäure vom Eisen befreite Mineral wird mit wenigstens dem 6fachen Gewicht sauren schwefelsauren Kali's *) zusammengeschmolzen und längere Zeit, ohne dass zu viel Schwefelsäure sich verflüchtigt, im glühenden Fluss erhalten. Die Masse wird dann in salzsäurehaltigem Wasser aufgelöst, die Lösung mit etwas Salmiak versetzt und die Thonerde durch Ammoniak gefällt. Um von ihr die mitgefällte Magnesia zu trennen, wird die ganze Flüssigkeit so lange im Sieden erhalten, bis kein freies Ammoniak mehr zu bemerken ist **). Die Thonerde wird abfiltrirt, lässt sich aber in dem durch das Sieden entstandenen gallertartigen Zustand nicht auswaschen. Man lässt sie auf dem Trichter halb eintrocknen, worauf sie sich vollkommen auswaschen lässt. Sie wird geglüht und gewogen. Die Magnesia wird durch phosphorsaures Natron und Ammoniak gefällt.

Manche Spinelle enthalten ein wenig Eisenoxydul und Kieselsäure. Letztere bleibt bei der Auflösung der geschmolznen Masse ungelöst.

Der rothe Spinell enthält einige Procente Chromoxyd, welches wie in Nr. 18 von der Thonerde getrennt wird.

---

21. Thonerde und Eisenoxyd.

Das Gemenge beider wird in Salzsäure aufgelöst, die meiste überschüssige Säure abgedampft und mit einem Überschuss von reiner Kalilauge vermischt und nahe zum Kochen erhitzt. Hierbei wird die Thonerde aufgelöst, das Eisenoxyd bleibt dunkelbraun zurück. Die Lösung wird abfil-

---

*) Bereitet durch Erwärmen eines Gemisches von gleichen Theilen neutralem Salz und conc. Schwefelsäure bis die Masse zuletzt bei schwacher Glühhitze ruhig fliesst.

**) Eben so verfährt man bei der Trennung von Thonerde und Kalk.

trirt, mit Salzsäure übersättigt und die Thonerde dann durch Schwefelammonium gefällt.

Das Eisenoxyd, weil es kalihaltig ist, wird in Salzsäure gelöst, durch Ammoniak wieder gefällt und geglüht.

Diese Trennungs-Methode ist nicht sicher und meist bei einmaliger Behandlung nicht vollständig. Besser gelingt sie, wenn man das Eisenoxydhydrat zuvor durch Schwefelammonium in Schwefeleisen verwandelt, welches nachher mit verdünntem Schwefelammonium ausgewaschen werden muss.

Sicherer und leichter geschieht die Trennung, wenn man die sehr verdünnte Lösung beider Basen mit kohlensaurem Natron neutralisirt, mit unterschwefligsaurem Natron vermischt und so lange erhitzt, bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelt. Hierdurch wird alle Thonerde gefällt, das Eisen bleibt aufgelöst. Der Niederschlag wird geglüht. Die Eisenoxydullösung wird concentrirt, mit etwas chlorsaurem Kali und Salzsäure versetzt und erhitzt. Nach dem Abfiltriren des Schwefels wird das Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt.

Eine andere Trennungsmethode besteht darin, dass man über das gefällte und geglühte Gemenge auf einem Porzellanschiffchen in einem Porcellanrohr bei starker Glühhitze einen Strom von getrocknetem Wasserstoffgass leitet und die Masse im Gasstrom erkalten lässt. Schon aus dem Gewichtsverlust erfährt man die Menge des Eisenoxyds. Zur Controle wird aus der Masse das reducirte Eisen mit sehr verdünnter Salpetersäure ausgezogen und die zurückbleibende Thonerde gewogen.

---

22. Phosphorsäure und Eisenoxyd *).

Um Phosphorsäure von Eisenoxyd zu trennen, glüht

*) Zu Uebungsanalysen kann man phosphorsaures Eisenoxyd durch Fällung von Eisenchlorid mit phosphorsaurem Natron be-

man dasselbe mit dem gleichen oder mehrfachen Gewicht kohlensauren Kali-Natrons (Nr. 10), zieht die Masse mit Wasser aus, übersättigt mit Salzsäure, dann mit Ammoniak und fällt die Phosphorsäure durch schwefelsaure Magnesia. Das zurückbleibende Eisenoxyd enthält Alkali gebunden.

Oder man löst das phosphorsäurehaltige Eisenoxyd in Salzsäure, fällt mit Ammoniak, vermischt und digerirt die ganze Masse mit überschüssigem Schwefelammonium, so dass alles Eisenoxyd in Schwefeleisen verwandelt wird, und filtrirt die Flüssigkeit, wenn sie nicht mehr grün, sondern rein gelb ist, ab. Die Phosphorsäure wird daraus unmittelbar durch schwefelsaure Magnesia gefällt.

Zur genauen quantitativen Trennung von wenig Phosphorsäure von vielem Eisenoxyd wird das Eisenoxyd in Salzsäure aufgelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und so lange mit schwefligsaurem Natron versetzt, bis ihre Farbe hellgrün geworden, also alles Eisenoxyd in Oxydul verwandelt ist. Sie wird dann gekocht, bis sie nicht mehr nach schwefliger Säure riecht, mit kohlensaurem Natron neutralisirt und, zur Bildung von etwas Eisenoxyd, mit ganz wenig Chlorwasser versetzt, dessen Menge von der der vorhandenen Phosphorsäure abhängt. Hierauf wird sie mit einem Ueberschuss von essigsaurem Natron vermischt, wodurch das phosphorsaure Eisenoxyd sich als weisser Niederschlag abscheidet. Man setzt nun tropfenweise mehr Chlorwasser hinzu, bis die Flüssigkeit röthlich geworden ist, erhitzt zum Kochen, wodurch sich der Niederschlag ansammelt, und filtrirt ihn ab. Aus dem Niederschlag zieht man die Phosphorsäure, wie oben mit Schwefelammonium aus.

Oder man löst ihn in Salzsäure, kocht mit schwefligsaurem Natron, mischt Natronlauge im Ueberschuss zu, kocht, bis der Niederschlag in schwarzes Eisenoxyd-Oxy-

---

reiten. Oder man bereitet ein Gemenge von Phosphaten durch Fällung der gemischten Lösungen von Eisenchlorid, Chlorcalcium, Chlormagnesium und Manganchlorür.

dul verwandelt ist und filtrirt dieses ab. Die Lösung wird mit Säure übersättigt und die Phosphorsäure dann wie oben gefällt.

---

23. Eisenglanz, $\dddot{F}e$, und Brauneisenstein, $\dddot{F}e^2\dot{H}^3$.

Zur Bestimmung des Wassers werden ganze abgewogene Stückchen von Brauneisenstein im Platintiegel längere Zeit zum starken Glühen erhitzt. Decrepitirt das Mineral, so muss es zuvor fein gerieben werden.

Zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes werden die geglühten Stückchen oder auch Stückchen von Eisenglanz in einer gewogenen Kugelröhre von schwer schmelzbarem Glas und mit möglichst kleiner Kugel abgewogen und in einem darüber geleiteten Strom von getrocknetem und arsenikfreiem Wasserstoffgas so lange zum Glühen erhitzt, als noch Wasser gebildet wird. Das Erhitzen muss bei der höchsten Temperatur geschehen, die mit der Gas- oder Spiritusflamme hervorzubringen ist, weil sonst das reducirte Eisen nach dem Erkalten an der Luft sich wieder oxydiren und selbst entzünden kann. Am sichersten ist es die Reduction in einem in ein Porzellanrohr gestellten Porzellanschiffchen mit Anwendung von Kohlenfeuer vorzunehmen.

Das reducirte Eisen wird in Salzsäure aufgelöst. Kieselsäure, die in vielem Brauneisenstein enthalten ist, bleibt dabei zurück und kann gewogen werden.

---

24. Magneteisenstein*),

$\dot{F}e\,\dddot{F}e$.

Zur Bestimmung der mit dem Eisen verbundenen Sauerstoffmenge wird das Oxyd-Oxydul durch Wasserstoffgas reducirt wie in Nr. 23.

*) Von ähnlicher Zusammensetzung ist der Glühspahn.

Hat man blos Eisenoxyd-Oxydul ohne andere Bestandtheile, so findet man den ganzen Eisengehalt dadurch, dass man die Substanz in Salzsäure löst, etwas chlorsaures Kali zumischt und erhitzt, um alles Chlorür in Chlorid zu verwandeln, und dann das Eisenoxyd durch Ammoniak fällt, auswäscht, trocknet, glüht und wägt.

Sind andere Bestandtheile vorhanden, so ermittelt man die ganze Menge des Eisens auf folgende Weise: Die Substanz wird in einem Ueberschuss von Salzsäure aufgelöst, durch chlorsaures Kali alles Chlorür in Chlorid verwandelt und durch Kochen vollständig alles freie Chlor ausgetrieben. Die Lösung wird dann mit so viel Wasser verdünnt, dass sie über die Hälfte den Kolben anfüllt. Hierauf bringt man einen blanken gewogenen Streifen von Kupferblech hinein, verschliesst den Kolben mit einem mit einer engen Glasröhre versehenen Kork und erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden. Man erhält sie darin so lange, bis die dunkelbraune Farbe, die sie anfänglich annimmt, in eine blass gelblich grüne übergegangen ist. Sie enthält nun, in Folge der Bildung von Kupferchlorür, alles Eisen zu Chlorür reducirt. Das Ende der Glasröhre wird dann luftdicht verschlossen und die Flüssigkeit etwas erkalten gelassen. Dann füllt man den Kolben mit heissem Wasser an, giesst die Flüssigkeit vom ungelösten Kupfer ab, wäscht dieses zunächst mit verdünnter Salzsäure, dann wiederholt mit Wasser ab, und trocknet und wägt es. — Es verhält sich das Atomgewicht des Kupfers zu dem des Eisens, wie die aufgelöste Menge Kupfer zu der gesuchten Menge des Eisens.

Um direct den Gehalt an Eisenoxydul und Eisenoxyd in einer Verbindung zu bestimmen, muss dieselbe in Salzsäure löslich sein. Man verfährt auf folgende Weise: Man löst die Substanz in einem mit Kohlensäuregas gefüllten, verschlossenen Gefäss in einem Ueberschuss von concentrirter Salzsäure auf, füllt das Gefäss fast ganz mit ausgekochtem Wasser an, stellt einen gewogenen Kupferstreifen hinein und stellt es wohl verschlossen in Wasser, das

allmälig zum Sieden erhitzt wird, worauf wie oben verfahren und gerechnet wird.

Oder die abgewogene Substanz wird in eine Flasche gegeben, verschlossen mit einem Kork, durch welchen eine Zuleitungs- und Ableitungs-Röhre und ausserdem eine bis zum Boden führende Trichterröhre gesteckt ist, und die Flasche mit Kohlensäuregas gefüllt. Durch die Trichterröhre wird alsdann Salzsäure zugegeben und die Auflösung durch Wärme unterstützt, indem man fortwährend das Gas durch den Apparat strömen lässt. Die Auflösung wird alsdann durch die Trichterröhre mit ausgekochtem Wasser verdünnt und hierauf durch dieselbe allmälig mit Wasser zur Milch angerührter kohlensaurer Baryt zugegossen; hierdurch wird alles Eisenoxyd gefällt, während alles Oxydul aufgelöst bleibt. Nachdem die Flüssigkeit sich klar abgeschieden hat, wird sie durch die Ableitungsröhre vom Niederschlage decanthirt, dieser nochmals mit Wasser vermischt, wieder klar decanthirt, und der Niederschlag dann rasch, auf ein Filtrum gebracht und rasch und unter Abhaltung der Luft vermittelst der Waschflasche mit ausgekochtem wieder erkaltetem Wasser ausgewaschen.

Der eisenhaltige Niederschlag wird in verdünnter Salzsäure gelöst, der Baryt durch Schwefelsäure, das Eisenoxyd dann durch Ammoniak ausgefällt.

Die Flüssigkeit, welche das Eisenoxyd enthält, wird mit Salzsäure und chlorsaurem Kali versetzt, durch Abdampfen concentrirt, der Baryt durch Schwefelsäure und das entstandene Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt.

---

25. Spatheisenstein,

$\dot{Fe}\ddot{C}$, häufig verbunden mit $\dot{Mn}\ddot{C}$, $\dot{Ca}\ddot{C}$ und $\dot{Mg}\ddot{C}$.

I. Die beste Methode der Analyse, besonders anwendbar bei nicht grossem Mangangehalt, ist folgende: Das getrocknete und abgewogene Mineralpulver wird in Salzsäure

unter allmäligem Zusatz von Salpetersäure oder chlorsaurem Kali mit Hülfe von Wärme aufgelöst, so dass alles Eisenoxydul sicher in Chlorid verwandelt wird. Die Lösung, die noch sauer sein muss, damit sich Salmiak bilden kann, wird verdünnt und allmälig so lange mit verdünntem Ammoniak neutralisirt, bis sie eine dunkel braunrothe Farbe angenommen hat und eine kleine Menge Eisenoxydhydrat gefällt worden ist. Hierauf wird alles Eisenoxyd durch neutrales bernsteinsaures Ammoniak niedergeschlagen. Manganoxydul, Kalk und Magnesia bleiben aufgelöst. Das gefällte bernsteinsaure Eisenoxyd wird rasch abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet und in einem Porzellantiegel allmälig unter vollem Luftzutritt zum Glühen erhitzt, bis es in reines Eisenoxyd verwandelt ist.

Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Salzsäure schwach sauer gemacht, zur Trockne verdunstet und bis zur Verflüchtigung der Ammoniaksalze erhitzt.

Der Rückstand wird dann, unter Zusatz von etwas Salzsäure, in wenigem Wasser gelöst, die Lösung mit Chlorgas gesättigt und das Mangan durch Ammoniak als Oxydhydrat gefällt. Die Flüssigkeit wird rasch davon abfiltrirt, so dass sich nicht kohlensaurer Kalk niederschlagen kann, und das ausgewaschene Oxyd nach dem Trocknen geglüht, wodurch es in braunes Oxyd-Oxydul verwandelt wird.

Kalk und Magnesia werden dann aus der Flüssigkeit wie in Nr. 12 ausgeschieden.

Oder man fällt aus der von Eisenniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit das Mangan durch Schwefelammonium, filtrirt das Schwefelmangan rasch ab, löst es in Salzsäure, dunstet allen Schwefelwasserstoff ab und fällt es in der Wärme durch kohlensaures Natron als kohlensaures Manganoxydul, welches nach dem Glühen braunes Oxyd-Oxydul hinterlässt.

Aus der vom Schwefelmangan abfiltrirten Flüssigkeit werden Kalk und Magnesia wie in Nr. 12 gefällt.

II. Man verdünnt die saure Auflösung mit sehr vielem Wasser, neutralisirt sie allmälig unter beständigem Umrüh-

ren bis zum Rothwerden mit kohlensaurem Natron und tropft dann von diesem so lange mehr hinzu, bis alles Eisenoxyd ausgefällt ist. Die anderen Basen bleiben in der freien Kohlensäure aufgelöst. Das Mangan wird dann am besten durch unterchlorigsaures Natron ohne Wärme gefällt.

III. Bei grösserem Mangangehalt wird die Auflösung, die sicher alles Eisen als Chlorid enthalten muss und nicht zu sauer sein darf, allmälig mit kohlensaurem Baryt versetzt. Hierdurch wird allein das Eisenoxyd gefällt. Nachdem man einen kleinen Ueberschuss von Baryt zugesetzt und die Flüssigkeit gut damit umgerührt hat, wird sie abfiltrirt. Der ausgewaschene Niederschlag wird in verdünnter Salzsäure aufgelöst, der Baryt durch Schwefelsäure und das Eisenoxyd dann durch Ammoniak gefällt.

Aus der Flüssigkeit, welche die drei anderen Basen enthält, wird zuerst der aufgelöste Baryt durch Schwefelsäure ausgefällt und zur Trennung der Basen dann wie in Nr. 12 verfahren.

IV. Man verdünnt die wie in I erhaltene Auflösung, neutralisirt sie, bis sie tief braunroth geworden ist, mit kohlensaurem Natron, vermischt sie dann mit einer gesättigten Lösung von essigsaurem Natron und leitet Chlorgas ein, wodurch das Mangan gefällt wird. Oder man erhitzt sie zum Sieden, wodurch allein das Eisenoxyd und dieses vollständig gefällt wird.

Die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt, mit unterchlorigsaurem Natron (welches Natron-Bicarbonat enthält) vermischt und bedeckt 24 Stunden lang stehen gelassen, wodurch das Mangan als Oxydhydrat gefällt wird, welches man nach dem Glühen als Oxyd-Oxydul wägt.

Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit werden Kalk und Magnesia wie oben geschieden.

V. Man fällt die das Eisen als Oxyd enthaltende Lösung mit Ammoniak, erhält die Flüssigkeit so lange im Sieden, als noch Ammoniak zu riechen ist, und filtrirt das

Eisenoxyd ab, welches nun frei von Kalk, Magnesia und Mangan geworden ist. Das Filtriren kann bei Luftzutritt geschehen, weil die Flüssigkeit kein freies Ammoniak enthält. Die Lösung wird durch Eindampfen concentrirt und die 3 Basen durch überschüssiges kohlensaures Kali gefällt, indem man so lange zum Sieden erhitzt, als noch Ammoniak entweicht. Sie werden abfiltrirt, in Salpetersäure gelöst, zur Trockne verdunstet und die Salzmasse vorsichtig zum schwachen Glühen erhitzt. Durch sehr verdünnte Salpetersäure können dann Kalk und Magnesia von dem darin unlöslichen Manganoxyd getrennt werden.

---

26. Raseneisenstein,

$\dddot{\overline{\text{Fe}}}{}^2\,\dot{\overline{\text{H}}}{}^3$ mit $\dot{\text{Mn}}$, $\dddot{\text{Al}}$, $\dot{\text{Ca}}$, $\dot{\text{Mg}}$, $\dddot{\text{Si}}$, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\text{P}}}$, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\text{As}}}$.

Soll nur der Eisengehalt bestimmt werden, so wendet man das Verfahren mit Kupfer wie beim Magneteisenstein an, oder man macht die Schmelzprobe. Die vollständige Analyse geschieht auf folgende Weise:

Das bei 100° getrocknete Mineral wird geglüht und dadurch der Wassergehalt bestimmt.

Eine ungeglühte Portion, nur gröblich zerrieben, wird in Salzsäure gelöst, im Wasserbade vollständig zur Trockne verdunstet, die Masse in schwacher warmer Salzsäure gelöst und Sand und Kieselsäure abfiltrirt. Letztere kann nach dem Glühen und Wägen durch Kochen mit kohlensaurem Natron vom Sand getrennt werden.

Die salzsaure Lösung wird, zur Reduction des Eisenchlorids zu Chlorür und der Arseniksäure zu arseniger Säure, mit schwefligsaurem Alkali gekocht, bis sie nicht mehr riecht und dann das Arsenik durch Schwefelwassergas als Schwefelarsenik gefällt. Dieses enthält zuweilen etwas Kupfer.

Die Flüssigkeit wird bis zur vollständigen Verjagung des Schwefelwasserstoffs gekocht, mit kohlensaurem Natron

gefällt, mit überschüssigem kaustischem Natron versetzt und damit gekocht, bis der Niederschlag pulverig geworden ist.

Die Flüssigkeit wird davon abfiltrirt. Sie enthält alle Thonerde und einen Theil der Phosphorsäure, deren Trennung wie in Nr. 19 geschieht.

Der Niederschlag, bestehend aus Eisenoxyd - Oxydul, kohlensaurem Manganoxydul, kohlensaurer und phosphorsaurem Kalk und Magnesia, wird in heisser Salpetersäure gelöst, die Lösung so weit wie möglich mit kohlensaurem Natron neutralisirt, mit essigsaurem Natron vermischt und gekocht. Hierdurch wird alles Eisenoxyd mit aller Phosphorsäure abgeschieden. Zur Trennung beider wird der Niederschlag wie in Nr. 22 behandelt.

Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält das Manganoxydul, den Kalk und die Magnesia, die wie in Nr. 25 getrennt werden.

---

27. Eisenprobe auf nassem Wege.

(Titrirprobe).

Das Verfahren, um in Eisenerzen den Eisengehalt auf nassem Wege ohne umständliche Analyse mit grosser Genauigkeit zu bestimmen, beruht darauf, dass man bestimmt, wie viel Maasstheile einer Lösung von übermangansaurem Kali von gekanntem Gehalt durch die Eisenoxydul-Lösung einer bestimmten Menge von Eisenerz entfärbt werden*).

*) Zur Bereitung des übermangansauren Kalis schmilzt man, am besten in einem Silbertiegel, 10 Theile Kalihydrat mit 7 Th. chlorsaurem Kali zusammen und trägt allmälig 10 Th. reinen sehr fein geriebenen Braunstein ein, indem man die Masse allmälig zum Glühen erhitzt und darin so lange erhält, bis sie bröcklig erstarrt ist. Nach dem Erkalten und Zerreiben wird sie in einer grossen Menge warmen Wassers gelöst und in die Lösung so lange gewaschenes Kohlensäuregas geleitet, bis sie rein purpurroth geworden und das überschüssige Kali in einfachkohlensaures Salz verwandelt ist. Nachdem sie sich nach länge-

1 Aeq. = 1,980 Gramm krystallisirtes übermangansaures Kali verwandelt das Eisenoxydul von 10 Aeq. = 3,500 Gramm reinem Eisen in Oxyd.

Löst man also 19,80 Gramm Salz in einem Litre (= 1000 Gramm oder 1000 Cubikcentimeter) Wasser auf, so werden 100 Cub. C. von dieser Lösung 3,50 Grm. Eisen entsprechen. Sie wird wohl verschlossen aufbewahrt.

Von dem zu prüfenden Eisenerz wird in einem geräumigen Kolben und mit Hülfe von Wärme eine aequivalente Menge, nämlich 3,5 Grm. (oder halb so viel), in concentrirter Salzsäure aufgelöst. Ist der unlösliche Rückstand von fremden Beimengungen, wie Thon, Kieselsäure, nicht sehr bedeutend, so braucht die Lösung nicht filtrirt zu werden. Es muss nun das Eisen vollständig zu Oxydul reducirt werden, entweder dadurch, dass man die Lösung mit dem vielfachen Volumen einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure vermischt und damit so lange kocht, bis jede Spur von überschüssiger schwefliger Säure wieder ausgetrieben ist, oder besser dadurch, dass man in die Lösung eisenfreies Zink stellt und darin stehen lässt, bis sie blassgrün geworden ist. Sie wird dann vom Zink abgegossen, letzteres vollständig abgespült, mit dem Waschwasser die Lösung verdünnt, mit noch etwas Salzsäure versetzt und dann aus der graduirten Tropfröhre (Siehe Potascheprobe) unter beständiger Bewegung so lange von der Lösung des Mangansalzes zutropfen gelassen, bis die gelbe Farbe, welche die Lösung annimmt, durch den nächsten Tropfen in hell Roth übergegangen ist. Man liest nun ab, wie viel Cub. Centimeter Mangansalz-Lösung verbraucht sind; ihre Anzahl drückt unmittelbar die Procente von Eisen im Erz aus.

Statt des krystallisirten übermangansauren Kali's kann

---

rem Stehen vollkommen geklärt hat, wird sie vom Niederschlag abgelassen und zur Krystallisation verdunstet. Das Salz wird dann durch Umkrystallisiren gereinigt.

man auch unmittelbar die bei seiner Bereitung erhaltene rohe Auflösung nehmen, wenn man sie titrirt, das heisst ihr Oxydationsvermögen quantitativ bestimmt hat. Man löst zu diesem Endzweck 3,5 Grm. (oder halb so viel, 1,75) reinen Eisendraht in einem geräumigen Kolben in concentrirter Salzsäure mit Hülfe von Wärme auf, verdünnt mit dem vielfachen Volum kalten Wassers und lässt nun, wie oben, die Manganlösung zutropfen. Nachdem man die verbrauchte Menge abgelesen hat, verdünnt man die ganze Manganlösung genau mit so viel Wasser, dass 100 C. C. davon 3,5 Grm. Eisen entsprechen. Sie muss wohl verschlossen aufbewahrt werden.

---

28. Eisen-Schmelzprobe.

Das fein geriebene abgewogene Eisenerz, geröstet oder ungeröstet, wird mit calcinirtem Borax vermischt und das Gemenge in einem verschlossenen Kohlen-Tiegel eine Stunde lang der heftigsten Hitze eines gut ziehenden Windofens ausgesetzt. Je nach der Natur des Eisenerzes variirt die Menge von Borax. Je mehr fremde Beimengungen es enthält, um so mehr Borax nimmt man. Auf 10 Gramme Eisenerz nimmt man als Minimum 3 Grm. Borax, als Maximum 10 Grm. Bei einer gut ausgeführten Probe findet man alles Eisen zu einem einzigen wohlgeflossenen Regulus reducirt. Es ist Roheisen und enthält Phosphor, wenn das Eisenerz Phosphorsäure enthielt.

---

29. Schwefelsaures Kupferoxyd,

$\dot{Cu}\dddot{S} + 5aq.$

Zur Analyse ist das Salz durch Umkrystallisiren zu reinigen.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wird eine abgewo-

gene Menge des trocknen und feingeriebenen Salzes so lange bei ungefähr 200° erhitzt, bis es vollkommen weiss geworden ist und nichts mehr an Gewicht verliert.

Es wird hierauf in Wasser gelöst und die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt, indem man so verfährt, wie in Nr. 3 angegeben ist.

Zur Bestimmung des Kupfergehaltes wird eine andere abgewogene Menge Salz in der 50 bis 100fachen Gewichtsmenge Wassers in einer Schale oder einem weithalsigen Kolben aufgelöst, zum Sieden erhitzt und das Kupferoxyd durch kaustisches Kali, welches in nicht zu grossem Überschuss zugesetzt werden darf, gefällt. Der braunschwarze Niederschlag wird abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet und geglüht.

Um den Sauerstoffgehalt im Kupferoxyd zu finden, füllt man eine frisch geglühte Portion in eine tarirte Kugelröhre, wägt sie und leitet dann über das Oxyd einen Strom von arsenikfreiem Wasserstoffgas, indem man die Kugel über der grossen Spirituslampe zum Glühen erhitzt. Wenn sich kein Hauch von Wasser mehr bildet und das Oxyd vollständig zu reinem Kupfer reducirt ist, lässt man es in dem Gasstrom erkalten und wägt, nachdem sich das Wasserstoffgas in der Röhre gegen Luft ausgewechselt hat.

---

30. Kupferkies,

$\overset{\prime}{\mathrm{Cu}}\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Fe}}$.

Das gepulverte Mineral wird in einem geneigt gehaltenen Kolben nach und nach mit concentrirter Salpetersäure in kleinen Antheilen übergossen und später damit so lange erwärmt, bis entweder alles aufgelöst ist oder bis die Metalle nebst einem Theil des Schwefels aufgelöst sind und der unoxydirte Schwefel in ein rein gelbes Pulver oder in geschmolzene klare Tropfen verwandelt ist. Die Flüssigkeit wird dann mit Wasser verdünnt und im letzteren Falle von

dem Schwefel abgegossen, der vollständig abgewaschen, in einem Porzellantiegel bei gelinder Wärme getrocknet und gewogen wird. Er wird dann verbrannt, zur Prüfung ob er nicht noch Metall oder Quarz u. dgl. enthält. Ist er pulverförmig, so muss er auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt, ausgewaschen und bei sehr gelinder Wärme getrocknet werden.

Aus der abfiltrirten Lösung wird der in Säure verwandelte Antheil des Schwefels durch Chlorbarium gefällt und der schwefelsaure Baryt wie in Nr. 3. behandelt. Das Auswaschen mit heissem Wasser ist um so nöthiger, weil er salpetersauren Baryt mit gefällt enthält.

Um diess zu vermeiden kann man das Mineral auch in concentrirter Salzsäure unter allmäligem Zusatz von Salpetersäure oder von chlorsaurem Kali auflösen.

Aus der vom Barytniederschlag abfiltrirten Lösung wird der überschüssige Baryt durch Schwefelsäure gefällt und in die filtrirte Flüssigkeit ein langsamer Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet, bis sie darnach riecht. Das gefällte Schwefelkupfer wird rasch und ohne Unterbrechung auf einem getrockneten und gewogenen Filtrum abfiltrirt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser vollständig ausgewaschen.

Es wird dann bei 200° im Trichter getrocknet, gewogen, ein bestimmter Theil davon in eine gewogene Kugelröhre gebracht, darin gewogen und in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt, bis es keinen Schwefel mehr verliert. Es wird dadurch in Cu^2S verwandelt, welches dieselbe Menge Metall enthält wie das Kupferoxyd. Das erhaltene Gewicht wird dann auf die ganze Menge von Schwefelkupfer berechnet.

Oder man lässt das Filtrum mit dem nicht gewogenen Schwefelkupfer auf dem Trichter trocknen, löst das Schwefelkupfer ab, schüttet es in ein Becherglas, verbrennt das Filtrum vollständig, gibt die Asche zu dem Schwefelkupfer und oxydirt dieses durch Königswasser, bis der Schwefel rein gelb abgeschieden ist. Aus der davon abfiltrirten Lö-

sung wird das Kupferoxyd wie in Nr. 29 heiss durch kaustisches Kali gefällt, geglüht und als Oxyd gewogen.

Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Lösung, welche das Eisen als Oxydul enthält, wird in einem Kolben bis nahe zum Sieden erhitzt oder nöthigenfalls auch durch Eindampfen concentrirt und während dessen nach und nach etwas chlorsaures Kali zugegeben, bis alles Eisenoxydul in Oxyd verwandelt ist. Es wird hierauf durch kaustisches Ammoniak gefällt, gewaschen, getrocknet und geglüht.

Ungeachtet der Löslichkeit des Kupferoxyds in kaustischem Ammoniak kann man es durch dieses nicht vom Eisenoxyd genau trennen, weil mit diesem beträchtlich viel Kupferoxyd, unausziehbar durch Ammoniak, mit niederfällt.

---

31. Zinkblende,

ZnS.

Die Auflösung geschieht ganz so, wie beim Kupferkies angegeben ist. Das Mineral muss sehr fein gerieben und die Säure sehr concentrirt sein.

Nachdem man die gebildete Schwefelsäure durch Chlorbarium ausgefällt und den überschüssigen Baryt wieder entfernt hat, wird die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt zur Fällung eines öfters vorkommenden kleinen Gehaltes an Kupfer und Kadmium. Der abfiltrirte ausgewaschene Niederschlag wird wie in Nr. 36 behandelt.

Die erste Flüssigkeit, welche das Zink und gewöhnlich ein wenig Eisen enthält, wird zum Sieden erhitzt, mit etwas unterchlorigsaurem Natron versetzt, um das Eisen höher zu oxydiren, und dann mit einem Ueberschuss von Ammoniak vermischt, bis alles Zinkoxyd wieder aufgelöst und das Eisenoxyd gefällt ist, welches ausgewaschen und geglüht wird. Es kann so nicht ganz frei von Zinkoxyd erhalten werden.

Aus der abfiltrirten Lösung wird das Zink durch Schwe-

felammonium gefällt. Der Niederschlag darf nicht eher abfiltrirt werden, als bis er sich abgesetzt hat. Er wird unter Zusatz von etwas Schwefelammonium ausgewaschen und noch nass (sammt dem Filtrum) mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure digerirt, die Lösung abfiltrirt und im Sieden das Zinkoxyd durch kohlensaures Natron gefällt. Nach dem Waschen und Trocknen wird der Niederschlag geglüht und als reines Zinkoxyd gewogen. Oder es wird das Schwefelzink getrocknet, möglichst vom Filtrum abgelöst, dieses verbrannt, die Asche zum Schwefelzink gegeben, dieses mit ein wenig Schwefel vermischt, in eine gewogene Kugelröhre gegeben und in Wasserstoffgas geglüht, worauf es als Schwefelzink gewogen wird.

Schärfer trennt man das Eisenoxyd vom Zinkoxyd durch bernsteinsaures Alkali, indem man ganz so wie in Nr. 25 verfährt, oder durch kohlensauren Baryt (pag. 31). Wollte man die Lösung, wie man vorgeschlagen hat, mit essigsaurem Natron versetzen, wodurch Eisen und Zink in essigsaure Salze verwandelt werden, und dann Schwefelwasserstoffgas einleiten, so würde nicht allein das Zink, sondern auch das Eisen gefällt werden.

---

32. Galmei,

$\dot{Zn}\ddot{C}$.

Der gemeine Galmei enthält meist kleine Beimengungen von Eisenoxydul, Manganoxydul, Bleioxyd, Kadmiumoxyd, Kalk, Magnesia und Kieselsäure.

Er wird in Salzsäure aufgelöst, zur Trockne verdunstet, die Masse mit starker Salzsäure digerirt, verdünnt, erwärmt und die Kieselsäure abfiltrirt.

Die Lösung, die sauer sein muss, wird mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und dadurch Blei und Kadmium gefällt.

Der Niederschlag wird mit concentrirter Salpetersäure

unter Zufügung von Schwefelsäure oxydirt, zur Trockne verdunstet und das schwefelsaure Kadmiumoxyd vom schwefelsauren Bleioxyd durch Wasser getrennt. (S. Blei und Wismuth.)

Die vom Niederschlag abfiltrirte Lösung wird gekocht zur Austreibung des Schwefelwasserstoffs, und etwas chlorsaures Kali zugesetzt zur Oxydation des Eisenoxyduls. Eisenoxyd und Manganoxyd werden dann aus der Flüssigkeit, die noch etwas freies Chlor enthalten muss, durch überschüssiges kaustisches Ammoniak gefällt und wie in Nr. 25 getrennt.

Aus der abfiltrirten Lösung wird das Zink durch Schwefelammonium als Schwefelzink gefällt und wie in Nr. 31 behandelt. Die Flüssigkeit wird vom Niederschlage rasch und möglichst vor Luftzutritt geschützt abfiltrirt und der Kalk durch oxalsaures Ammoniak, die Magnesia dann durch phosphorsaures Natron gefällt.

Besteht ein Galmei aus kohlensaurem und kieselsaurem Zinkoxyd, so kann man den relativen Gehalt approximativ dadurch finden, dass man das fein geriebene Mineral glüht und dann mit einem Gemische von kaustischem und kohlensaurem Ammoniak digerirt, welches das an Kohlensäure gebunden gewesene Zinkoxyd auflöst, das kieselsaure ungelöst lässt.

---

33. Messing.

Man löst es in Salzsäure auf unter allmäliger Hinzufügung von Salpetersäure, verdünnt und fällt das Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas (S. pag. 37).

Aus der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Lösung wird der Schwefelwasserstoff durch Sieden entfernt und das Zinkoxyd dann heiss durch kohlensaures Natron gefällt S. pag. 39).

Durch keinen Überschuss von kaustischem Kali kann Zinkoxyd vollständig von Kupferoxyd getrennt werden.

Bei dem obigen Verfahren erhält man meist zu wenig Zink, weil ein Theil mit dem Schwefelkupfer gefällt wird. Genauer geschieht die Trennung, wenn man die verdünnte Auflösung des Messings mit Ammoniak neutralisirt und festes Kalihydrat in kleinem Überschuss zusetzt, womit man die Flüssigkeit digerirt, bis sie farblos oder geruchlos geworden ist. Das Kupferoxyd wird dann abfiltrirt und mit heissem Wasser gewaschen. Aus der alkalischen Lösung wird das Zink durch Kochen mit kohlensaurem Natron oder durch Schwefelammonium gefällt.

Eine andere genaue Methode ist: man versetzt die Lösung beider Metalle mit schwefliger Säure und fällt dann das Kupfer als weisses Kupferrhodanür durch Rhodankalium. Nachdem man einige Zeit digerirt hat, filtrirt man das Kupferrhodanür ab und glüht es mit Zusatz von etwas Schwefel in Wasserstoffgas, wodurch es in Cu^2S verwandelt wird. Das Zinkoxyd wird dann heiss durch kohlensaures Natron gefällt.

Dasselbe Verfahren ist zur Trennung von Eisen und Kupfer anwendbar.

Zuweilen enthält das Messing Spuren von Zinn. Es wird dann in heisser Salpetersäure aufgelöst, wobei das Zinnoxyd (kupferhaltig) zurückbleibt.

Um einen häufig vorkommenden kleinen Bleigehalt zu finden, wird das durch Schwefelwasserstoffgas gefällte Schwefelkupfer mit rauchender Salpetersäure oxydirt, die Masse zur Trockne verdunstet und in Wasser aufgelöst, wobei das Blei als schwefelsaures Bleioxyd zurückbleibt.

Ist es mit Schwefel gemengt, so wird dieser weggebrannt.

Oder man löst das Messing in Salpetersäure, mischt etwas Schwefelsäure hinzu, verdunstet zur Trockne und behandelt die Masse mit Wasser.

Durch Erhitzen von Messing auf einem Porzellanschiff-

chen in einem Porzellanrohr bis zum Rothglühen in einem raschen Strom von Wasserstoffgas lässt sich alles Zink daraus verflüchtigen.

---

34. Mangan-, Eisen- und Zinkoxyd.

Die Lösung, welche das Eisen als Oxyd enthalten muss, wird so lange mit kohlensaurem Natron versetzt, bis ein bleibender Niederschlag zu entstehen anfängt, dann mit essigsaurem Natron vermischt und gekocht, wodurch alles Eisenoxyd gefällt wird.

Die abfiltrirte Lösung wird mit noch mehr Essigsäure versetzt, und das Zink dann durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Das Mangan kann dann nach dem Neutralisiren durch unterchlorigsaures, oder in der Siedhitze durch kohlensaures Alkali gefällt werden.

---

35. Kadmium und Zink.

Die Legirung beider wird in Salzsäure aufgelöst und durch die Lösung, die bedeutend verdünnt und sauer sein muss, bis zur Sättigung ein langsamer Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet, wodurch allein das Kadmium als gelbes Schwefelmetall gefällt wird. Es wird auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt und bei 100° so lange getrocknet, bis es nichts mehr an Gewicht verliert.

Sicherer ist es, dasselbe in Salzsäure oder Salpetersäure aufzulösen und aus der Lösung das Kadmiumoxyd durch kohlensaures Natron als weisses kohlensaures Salz zu fällen. Nach dem Auswaschen und Trocknen wird es geglüht und dadurch in braunes Oxyd verwandelt. Von dem Filtrum muss vor dem Verbrennen der Niederschlag möglichst abgenommen sein.

Aus der vom Schwefelkadmium abfiltrirten Flüssigkeit wird durch Kochen der Schwefelwasserstoff ausgetrieben und noch heiss das Zinkoxyd durch kohlensaures Natron gefällt.

Eine andere Trennungsmethode ist: man versetzt die Lösung beider Metalle mit viel Weinsäure und dann mit Natronlauge bis zur deutlichen alkalischen Reaction, verdünnt mit viel Wasser und kocht einige Stunden lang, wodurch das Kadmium allein gefällt wird. Aus der abfiltrirten Lösung wird das Zink durch Schwefelammonium gefällt.

---

36. Kadmium und Kupfer.

Beide Metalle werden aus nicht zu saurer Lösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, der ausgewaschene Niederschlag vom Filtrum abgespritzt und mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, wodurch allein das Kadmium aufgelöst wird.

Oder es wird der gewaschene Niederschlag beider Schwefelmetalle mit dem Filtrum in Salzsäure unter Zumischung von chlorsaurem Kali gelöst, die Lösung mit überschüssigem Kali und darauf mit so viel Cyanwasserstoffsäure versetzt, bis sich der Niederschlag wieder aufgelöst hat. Aus dieser Lösung der beiden Doppelcyanüre wird das Kadmium durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, das Kupfer nicht. Das Schwefelkadmium wird wie in Nr. 35 behandelt, die Kupfersalzlösung wird mit Königswasser gekocht und das Kupferoxyd heiss durch kaustisches Kali gefällt.

Auch lässt sich das Kupfer vom Kadmium wie vom Zink durch Rhodankadmium trennen (S. Nr. 33).

---

37. Bleiglanz,
PbS.

In fein geriebenem Zustand in einer geräumigen Schaale

allmälig mit rauchender Salpetersäure übergossen, kann er vollständig in weisses schwefelsaures Bleioxyd verwandelt werden, das man zur Sicherheit mit einigen Tropfen Schwefelsäure benetzt, glüht und wägt.

Wird die Masse vor dem Glühen mit Wasser vermischt und abfiltrirt, so findet man in der Lösung nur Spuren von Blei. Enthielt der Bleiglanz Kupfer, Eisen, Silber, so findet man diese in der Lösung, die beiden ersteren durch Ammoniak, das letztere durch Salzsäure.

Wird Bleiglanz mit schwächerer Salpetersäure oxydirt, so bekommt man ein Gemenge von schwefelsaurem Bleioxyd mit Schwefel und eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd, aus der das Blei durch Schwefelsäure oder vollständiger, nach dem Neutralisiren mit Alkali, durch oxalsaures Ammoniak gefällt werden kann. Durch Erhitzen des getrockneten Rückstandes wird der Schwefel verflüchtigt unter Zurücklassung des schwefelsauren Bleioxyds.

Durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron wird das schwefelsaure Bleioxyd in kohlensäures Salz verwandelt, nach dem Auswaschen vollständig löslich in Salpetersäure.

Das schwefelsaure Bleioxyd ist in grosser Menge löslich in einem Gemische von weinsaurem und überschüssigem kaustischem Ammoniak. Aus dieser Lösung kann es durch Schwefelammonium als schwarzes Schwefelblei, oder durch chromsaures Kali als gelbes chromsaures Bleioxyd vollständig gefällt werden.

Aus dem schwefelsauren Bleioxyd kann durch Schmelzen mit dem 4fachen Gewicht Cyankalium das Blei quantitativ reducirt werden.

---

38. Bleiweiss,

$2\dot{Pb}\ddot{C} + \dot{Pb}\dot{H}$,

häufig versetzt mit $\dot{Ba}\dddot{S}$, $\dot{Ca}\dddot{S}$, $\dot{Ca}\ddot{C}$ oder $\dot{Pb}\dddot{S}$.

Reines Bleiweiss ist in verdünnter Salpetersäure voll-

ständig löslich. Den Bleioxydgehalt bestimmt man durch Glühen, nachdem man es bei 100° getrocknet hat. Um den Wassergehalt zu bestimmen, glüht man es, bei 100° getrocknet, in einer Röhre, an die ein gewogenes Chlorcalciumrohr angefügt ist. Die zugleich weggehende Kohlensäure bestimmt man aus dem Verlust. Zuweilen enthält es auch kleine Mengen von basischem essigsaurem Bleioxyd, erkennbar am Acetongeruch beim Glühen.

Kreidehaltiges Bleiweiss wird ebenfalls bis auf Spuren von Unreinigkeiten, vollständig von Salpetersäure aufgelöst. Aus der verdünnten Lösung wird das Blei durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, das Schwefelblei auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt, gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. — Aus der Lösung wird der Kalk, nach dem Neutralisiren mit Ammoniak, durch oxalsaures Ammoniak gefällt.

Bleiweiss, welches Schwerspath beigemengt enthält, hinterlässt diesen bei der Auflösung in Salpetersäure. Nach dem Auswaschen und Glühen wird er gewogen und wie in Nr. 15 analysirt.

Ein Gypsgehalt bleibt bei der Auflösung in Salpetersäure ebenfalls grossentheils zurück. Durch Kochen mit vieler verdünnter Salpetersäure kann er vollständig aufgelöst und so auch von gleichzeitig vorhandenem Schwerspath getrennt werden. Seine Menge wird aus der Menge von schwefelsaurem Baryt bestimmt, die man durch Fällung der Lösung mit Chlorbarium erhält.

Schwefelsaures Bleioxyd würde ebenfalls bei der Auflösung in verdünnter Salpetersäure zurückbleiben. Nach dem Auswaschen wird es durch Schwefelammonium schwarz; in weinsaurem Ammoniak mit überschüssigem Ammoniak ist es löslich. In einem Gemenge von schwefelsaurem Bleioxyd und schwefelsaurem Baryt könnte das erstere durch Digestion mit Schwefelammonium in Schwefelblei verwandelt und dieses dann mit concentrirter Salzsäure in Chlorblei verwandelt und mit Wasser ausgezogen werden.

39. Pyromorphit,

$3\dot{P}b^{3}\overset{\cdot\cdot}{\overline{P}} + PbCl$ *).

In manchen Varietäten ist das Chlorblei durch Chlorcalcium, in anderen ein Theil der Phosphorsäure durch Arseniksäure substituirt. Die grünen Arten enthalten Spuren von Eisenoxyd und Chromoxyd oder Chromsäure.

Die kalkfreien Arten werden fein gerieben und in kaustischem Kali aufgelöst. Aus der Lösung wird das Blei durch Schwefelammonium gefällt, abfiltrirt, getrocknet, vom Filtrum möglichst abgenommen, dieses verbrannt, die Asche zum Schwefelblei gefügt, dieses mit etwas Schwefel vermischt und in trocknem Wasserstoffgas zum starken Glühen erhitzt, worauf er als Schwefelblei gewogen wird.

Die abfiltrirte Lösung wird mit Salzsäure übersättigt und dadurch das Schwefelarsenik gefällt, welches, wie im Art. Kupfernickel angegeben ist, behandelt wird.

Die vom Schwefelarsenik abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Abdampfen concentrirt, mit Ammoniak übersättigt und die Phosphorsäure durch schwefelsaure Magnesia gefällt (S. Nr. 9).

Der Chlorgehalt wird mit einer besonderen Portion bestimmt, indem man sie in Salpetersäure auflöst und das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd fällt.

Zur Bestimmung des Kalkgehalts wird das Mineral in Salpetersäure gelöst und aus der verdünnten Lösung das Blei durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung wird mit Ammoniak neutralisirt und der Kalk durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Abdampfen

*) Kann künstlich krystallisirt erhalten werden, wenn man ein inniges Gemenge von 1 Th. geschmolznem phosphorsaurem Natron und 7 Th. Chlorblei in einem Porzellantiegel zusammenschmilzt, die Masse sehr langsam bis ungefähr zum Schmelzpunkt des Chlorbleis abkühlen lässt und dann den noch flüssigen Theil von den Krystallen abgiesst.

concentrirt, mit Ammoniak versetzt und die Phosphorsäure durch schwefelsaure Magnesia gefällt.

Die kalkfreien arseniksäurehaltigen Arten kann man auch auf die Weise analysiren, dass man sie, sehr fein gerieben, mit mäsig verdünnter Schwefelsäure digerirt, das meiste Wasser abdunstet, die Masse mit Alkohol vermischt, das schwefelsaure Bleioxyd abfiltrirt und mit Weingeist auswäscht. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird der Alkohol abgedunstet, und in dieselbe, während man sie bis zu ungefähr 50° erhitzt, Schwefelwasserstoffgas geleitet. Unter fortwährendem Einleiten lässt man sie erkalten, lässt sie, mit dem Gas gesättigt, 24 Stunden lang verschlossen stehen und filtrirt dann das gefällte Schwefelarsenik ab.

Die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak versetzt und dadurch das Eisen als Schwefeleisen gefällt, welches zuweilen eine kleine Menge Chromoxyd enthalten kann.

Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Abdampfen concentrirt und die Phosphorsäure durch schwefelsaure Magnesia und Ammoniak gefällt.

Zur Auffindung von Chrom digerirt man das Mineral mit einem Gemische von concentrirter Salzsäure und Alkohol und fällt aus der abfiltrirten Lösung, nachdem man den Alkohol abgedampft hat, das Chromoxyd heiss durch kaustisches Ammoniak. Es enthält dann etwas Phosphorsäure.

---

40. Silber und Blei.

1. Durch Cupellation.

2. Die Lösung der beiden Metalle in Salpetersäure wird mit vielem Wasser verdünnt, nahe zum Sieden erhitzt und das Silber durch Salzsäure als Chlorsilber gefällt. (Siehe Nr. 1).

Aus der abfiltrirten, erkalteten Lösung, nachdem man die meiste Säure durch Ammoniak neutralisirt hat, wird das Blei durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. (S. Nr. 39).

3. Die verdünnte Lösung der beiden Metalle in Salpetersäure wird mit verdünnter Cyanwasserstoffsäure versetzt und dadurch das Silber als Cyansilber gefällt. Nachdem es sich angesammelt und die Flüssigkeit sich geklärt hat, wird es auf einem bei 120° getrockneten Filtrum abfiltrirt, ausgewaschen, bei 120° getrocknet und gewogen.

Aus der abfiltrirten Flüssigkeit kann das Blei nach Neutralisirung der meisten freien Säure durch Schwefelwasserstoff, oder nach dem Concentriren durch Abdampfen durch Schwefelsäure unter Zusatz von Alkohol gefällt werden.

4. Oder man fällt die Lösung beider Metalle mit kohlensaurem Natron in geringem Überschuss und digerirt den Niederschlag mit Cyankalium, wodurch das Silber als Kaliumsilbercyanür aufgelöst wird, das Blei als kohlensaures Salz ungelöst bleibt. Letzteres, weil es Alkali enthält, muss in Salpetersäure aufgelöst und durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure gefällt werden. Aus der Lösung des Silbersalzes wird durch Salpetersäure das Silber als Cyansilber gefällt.

5. Man neutralisirt die Lösung von Blei und Silber in Salpetersäure mit einem Alkali, vermischt sie mit ameisensaurem Alkali und erhitzt zum Sieden, wodurch alles Silber reducirt gefällt wird.

---

41. Silber und Kupfer,

(Silbermünze, Arbeitssilber)

Man löst in mäsig starker Salpetersäure, fällt das Silber aus der warmen Lösung durch verdünnte Salzsäure unter starker Bewegung des Gemisches und behandelt das Chlorsilber wie in Nr. 1.

Aus der abfiltrirten Lösung wird das Kupferoxyd im Sieden durch kaustisches Kali gefällt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen, nachdem man das Filtrum für sich vollständig verbrannt hat.

Enthielt die Legirung zugleich Gold, so bleibt dieses bei der Auflösung als braunes Pulver zurück. Bei sehr kleinen Mengen, wie z. B. in allen älteren Silbermünzen, filtrirt man den geringen unlöslichen Rückstand ab, wäscht ihn vollständig aus, verbrennt das Filtrum zu Asche und schmilzt diese mit etwas kohlensaurem Natron vorm Löthrohr zusammen, wodurch das Gold in kleinen Kügelchen zum Vorschein kommt.

Da wo täglich viele quantitative Silber-Bestimmungen zu machen sind, wie in den Münzen, geschieht die Probirung entweder durch die Cupellation, indem die abgewogene Legirung mit dem vielfachen Gewicht reinen Blei's auf der kleinen aus Knochenerde bestehenden Capelle unter Luftzutritt geschmolzen (abgetrieben) wird, wobei Blei und Kupfer oxydirt und von der Capelle aufgesogen werden, während das Silber zu einen Korn geschmolzen rein zurückbleibt; oder genauer durch die Maassanalyse, indem man zu der Auflösung der abgewogenen Probe aus einer getheilten Tropfröhre eine Kochsalzlösung tropfen lässt, von solchem Gehalt, dass davon genau 100 Cubikcentimeter erforderlich sind, um 1 Gramm (1000 Milligramm) Silber auszufällen.

Zur Darstellung von reinem Silber fällt man dasselbe aus der Auflösung durch Salzsäure oder Kochsalzlösung, wäscht das Chlorsilber vollständig aus, trocknet es und schmilzt es in einer Porzellanschale zusammen. Auf die geschmolzne Masse legt man ein Stück Zink, und giesst schwache Salzsäure darauf. Nach 24 Stunden ist das Chlorsilber vollständig reducirt. Man spült den leicht ablösbaren Silberkuchen ab, zerkrümelt ihn unter Wasser zu feinem Pulver, digerirt dieses, zur Entfernung eines Zinkgehaltes, mit verdünnter Salzsäure, wäscht es vollständig aus und schmilzt es mit Borax zu einem Regulus zusammen.

Oder man vermischt das trockne Cklorsilber mit gleich viel wasserfreier Soda und schüttet dieses Gemenge in einen Tiegel, dessen Boden und Wände mit einer möglichst

dicken Lage von Soda überkleidet sind. Dann erhitzt man längere Zeit nur bis zum gelinden Glühen, zuletzt bis zum Schmelzen des Silbers.

---

42. Silber-Schmelzprobe.

Aus silberhaltigem Bleiglanz, Fahlerz, Kupfer- und Schwefelkies etc., selbst noch mit Gangart innig vermengt, schmilzt man den ganzen Silbergehalt, in wenig Blei concentrirt, auf folgende Weise aus:

100 Grm. Bleiglanz, fein gepulvert, werden mit 30 Grm. Salpeter und 100 Grm. Bleiglätte zusammengeschmolzen.

Oder man schmilzt das Erz mit seinem 30 bis 50fachen Gewicht Bleiglätte allein zusammen.

Oder man schmilzt 1 Th. Erz mit 3 Th. entwässertem essigsaurem Bleioxyd und 2 Th. Pottasche unter einer Decke von Kochsalz zusammen.

In dem erhaltenen Bleikönig wird der Silbergehalt durch Cupellation oder auf nassem Wege bestimmt.

---

43. Gold und Kupfer,

(Münze, verarbeitetes Gold).

1. Man löst die Legirung in einem Gemische von Salzsäure und Salpetersäure auf, so dass von letzterer keine unzerstört in der Lösung bleibt, und erwärmt mit zugemischter Oxalsäure, wodurch alles Gold metallisch gefällt wird. Zur vollständigen Fällung des Goldes darf die Lösung keinen zu grossen Ueberschuss an Salzsäure (oder Chloralkalien) enthalten und muss verdünnt sein. Nach dem Auswaschen und Trocknen wird das Gold in einen Porzellantiegel geschüttet, das Filtrum vollständig verbrannt und das Gold mit der Asche geglüht und gewogen. Aus

der davon abfiltrirten Flüssigkeit wird das Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas oder im Sieden durch kaustisches Kali gefällt.

2. Man fällt das Gold zuerst durch eine Auflösung von reinem schwefelsaurem Eisenoxydul und das Kupfer darauf durch Schwefelwasserstoffgas oder durch ein Stück blankes Eisen, welches man in die nicht zu saure und bis nahe zum Sieden erhitzte Lösung stellt. Das gefällte Kupfer wird nach dem Auswaschen und Trocknen durch Glühen an der Luft in Oxyd verwandelt.

---

44. Gold und Silber.

1. Aus einer Legirung, die weniger als ungefähr 15 Procent Silber enthält, nimmt Königswasser alles Gold auf, und alles Silber bleibt als Chlorsilber zurück. Das Metall muss hierzu dünn ausgeschlagen angewandt werden. Durch Abdampfen entfernt man zuletzt möglichst alle Salpetersäure und verdünnt dann mit Wasser zur vollständigen Abscheidung des Chlorsilbers. Aus der Lösung fällt man das Gold durch Oxalsäure oder durch schwefelsaures Eisenoxydul.

2. Aus einer Legirung, die über 80 Proc. Silber enthält, löst reine Salpetersäure alles Silber auf und lässt alles Gold ungelöst zurück. Sie muss ebenfalls dünn ausgeschlagen sein. Das Silber wird durch Salzsäure gefällt. Das Gold wird nach dem völligen Auswaschen in Königswasser gelöst, um es auf einen möglichen Rückhalt an Silber zu prüfen.

3. Aus einer Legirung, die zwischen 15 und 80 Proc. Silber enthält, kann nicht alles Silber durch Salpetersäure ausgezogen und nicht alles Gold durch Königswasser aufgelöst werden, weil in letzterem sich das Metall mit einer dichten Lage von Chlorsilber bedeckt. Eine solche Legirung wird in einem Porzellantiegel mit dem 3fachen Ge-

wicht reinen Blei's zusammen geschmolzen. Aus diesem Gemische löst dann Salpetersäure alles Blei und Silber auf mit Zurücklassung von reinem Gold.

Aus der vom Gold abfiltrirten Lösung wird das Silber durch Blausäure, oder, nachdem man sie bedeutend verdünnt und nahe zum Sieden erhitzt hat, durch Salzsäure gefällt.

4. Legirungen von Silber und Gold können bei jedem Verhältniss zwischen beiden durch concentrirte Schwefelsäure geschieden werden. Die dünn ausgeplattete Legirung wird in einer geräumigen Schaale mit der Säure erhitzt, bis alle Gasentwickelung aufhört und die Säure zu verdampfen anfängt. Das gebildete schwefelsaure Silberoxyd wird dann in der hinreichenden Menge heissen Wassers gelöst und die Lösung vom Gold abgegossen, welches zur Sicherheit noch einmal mit einer kleinen Menge Schwefelsäure erhitzt, dann vollständig gewaschen, geglüht und gewogen wird.

5. Alle solche Legirungen können auch eben so zweckmässig durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali analysirt werden.

---

45. Amalgame.

Die folgenden Amalgame können dadurch analysirt werden, dass man sie in einem Porzellantiegel ganz allmälig erhitzt, zuletzt zum Glühen, bis alles Quecksilber verflüchtigt ist und Zinn oder Kupfer oxydirt sind. Zur sicheren Oxydation benetzt man zuletzt das Oxyd mit concentrirter Salpetersäure und glüht von Neuem. Das Silberamalgam hinterlässt metallisches Silber. Um auch das Quecksilber direct zu bestimmen, verfährt man auf folgende Art:

1. Kupferamalgam*). Man löst es in heisser Sal-

*) Dieses bei 100° weiche, bei gewöhnlicher Temperatur fest und krystallinisch werdende Amalgam wird erhalten, wenn man durch Zink präcipitirtes Kupfer mit salpetersaurem Quecksilber-

petersäure auf, fügt dann Salzsäure und darauf phosphorige Säure *) hinzu und lässt dann das Gemische einen Tag lang stehen. Hierdurch wird alles Quecksilber als Chlorür gefällt. In der Wärme würde auch Quecksilber zu Metall reducirt werden. Das Quecksilberchlorür wird auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filtrum abfiltrirt, bei 100° getrocknet und gewogen.

Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird das Kupferoxyd bei Siedhitze durch kaustisches Kali gefällt.

Diese Methode ist auch zur Trennung des Quecksilbers vom Wismuth, Cadmium, Zink, Arsenik und Antimon anwendbar. Bei letzterem muss die Lösung zugleich mit Weinsäure vermischt sein.

2. Zinnamalgam (Spiegelbeleg). Es wird in Königswasser aufgelöst, die Auflösung mit Ammoniak in kleinem Überschuss und darauf mit überschüssigem Schwefelammonium versetzt und längere Zeit damit verschlossen digerirt. Das gebildete Schwefelzinn löst sich auf, das Schwefelquecksilber scheidet sich schwarz ab, es wird auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt, mit schwachem Schwefelammonium gewaschen und bei 100° getrocknet.

Aus der Schwefelammoniumlösung wird das Schwefelzinn durch verdünnte Salzsäure gefällt, abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und im Filtrum in einem Porzellantiegel unter Luftzutritt, anfangs bei sehr gelinder Hitze, geröstet, bis es in weisses Zinnoxyd verwandelt ist, indem man zuletzt in den glühenden Tiegel ein Stückchen kohlensaures Ammoniak hält.

3. Silberamalgam **). Man löst es mit Hülfe von

---

oxydul benetzt und in einer erwärmten Reibschaale nach und nach mit so viel Quecksilber zusammenreibt, dass das Amalgam die Consistenz von Butter erlangt hat.

*) Durch Zerfliessen von Phosphor an der Luft bereitet.

**) Krystallisirt zu erhalten, wenn man in einer mässig verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd eine kleine Menge

Wärme in Salpetersäure auf, so dass die Lösung alles Quecksilber sicher als Oxyd enthält, verdünnt sie und fällt das Silber durch im Überschuss zugesetzte Salzsäure.

Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit wird das Quecksilber durch phosphorige Säure gefällt.

---

46. Gemenge von Quecksilberoxyd, Mennige und Zinnober.

Durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure wird das Quecksilberoxyd ausgezogen und ein Theil des Bleioxyds, indem das übrige, in braunes Superoxyd verwandelt, mit dem Zinnober ungelöst zurückbleibt. Dieser Rückstand wird auf einem gewogenen Filtrum gut ausgewaschen.

Aus der Lösung, die überschüssige Salpetersäure enthalten muss, wird das Blei durch überschüssig zugesetzte Schwefelsäure mit Zusatz von etwas Alkohol ausgefällt, das Quecksilber nachher durch Salzsäure und phosphorige Säure als Chlorür. Vor Ausfällung des Bleis würde durch diese und Salzsäure auch Chlorblei mitfallen.

Das Gemenge von Zinnober und Bleisuperoxyd wird auf dem Filtrum mit einem warmen Gemische von verdünnter Salpetersäure und wenig Oxalsäure übergossen und so das Superoxyd, unter Kohlensäure-Entwickelung, aufgelöst. Der Zinnober wird dann gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

Aus der Lösung wird das Blei durch Schwefelsäure, unter Zumischung von etwas Alkohol, gefällt.

Um den Zinnober zu analysiren löst man denselben (in diesem Falle sammt dem Filtrum) in concentrirter Salzsäure unter allmäliger Hinzufügung von chlorsaurem Kali

---

Quecksilber liegen lässt, oder wenn man in die vermischten Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und Quecksilberoxydul einen blanken dicken Kupferdraht stellt.

auf, fällt aus der verdünnten Lösung die Schwefelsäure durch Chlorbarium, concentrirt sie dann und fällt hierauf das Quecksilber durch phosphorige Säure. Die Fällung mit Zinnchlorür als Metall ist weniger gut.

---

47. Zinn und Kupfer,

(Bronze, Kanonenmetall, Glockengut).

1. Man oxydirt die zerkleinerte Legirung mit starker Salpetersäure, dampft die meiste überschüssige Säure ab und verdünnt mit heissem Wasser, worauf das ungelöst bleibende Zinnoxyd abfiltrirt wird. Aus der Lösung wird das Kupfer bei Siedhitze durch kaustisches Kali gefällt.

Enthält die Bronze zugleich Zink, Blei und Eisen, so wird das Blei durch Schwefelsäure, und das Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit wird zur höhern Oxydation des Eisens, mit Zusatz von etwas chlorsaurem Kali erhitzt und das Eisenoxyd durch überschüssiges Ammoniak gefällt. Das Zinkoxyd bleibt in diesem aufgelöst und wird durch Schwefelammonium gefällt. Oder man verfährt wie bei Nr. 31.

2. Sicherer frei von anderen Metallen erhält man das Zinnoxyd, wenn man die durch Salpetersäure oxydirte Masse fast zur Trockne verdunstet, mit Salzsäure benetzt, nach einiger Zeit mit Wasser übergiesst, worin sie sich vollständig auflösen muss, und das Zinnoxyd durch verdünnte Schwefelsäure ausfällt. Erst nachdem es sich vollständig abgesetzt hat, darf es abfiltrirt werden, worauf es vollständig ausgewaschen und geglüht wird.

3. Sehr genau geschieht auch die Analyse durch Erhitzen der Legirung in einem Strom von getrocknetem Chlorgas, wobei Zinn und zum Theil Eisen als Chlorverbindungen verflüchtigt und in Wasser geleitet werden, und Chlorkupfer, Chlorzink und Chlorblei zurückbleiben (S. Fahlerz).

---

48. Zinn und Blei,

(Arbeitszinn, Schnellloth).

Man oxydirt mit mäsig starker Salpetersäure, wobei das Zinn als Oxyd ungelöst bleibt, welches, nachdem man die Masse zuletzt noch erhitzt und dann mit Wasser verdünnt hat, abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und geglüht wird.

Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird das Blei durch verdünnte Schwefelsäure gefällt. Die ganze Flüssigkeit mit dem Niederschlage wird dann bis zur Verjagung der Salpetersäure und anfangenden Verflüchtigung der Schwefelsäure abgedampft, der Rest mit etwas Wasser verdünnt und das schwefelsaure Bleioxyd auf einem bei 120° getrockneten und gewogenen Filtrum abfiltrirt und mit Weingeist ausgewaschen. Indessen kann man auch ein ungewogenes Filtrum anwenden, wenn man so viel wie möglich den getrockneten Niederschlag vom Filtrum ablöst und dieses vorsichtig für sich verbrennt, so dass keine Reduction von Blei statt findet. (S. ferner Nr. 49).

Nach dem obigen Verfahren ist es schwer das Zinnoxyd ganz frei von Blei zu bekommen. Sicherer ist es die Legirung mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Schwefel zu schmelzen, das Zinn als Schwefelsalz auszuziehen und wie in Nr. 49 zu verfahren.

---

49. Wismuth, Blei und Zinn.

Die Legirung wird mit mäsig starker Salpetersäure oxydirt, die Masse mit einem kleinen Überschuss von Ammoniak und darauf mit überschüssigem Schwefelammonium vermischt und verschlossen damit eine Zeit lang digerirt. Hierbei wird allein das Zinn als Schwefelsalz aufgelöst. Die Lösung wird von den anderen Schwefelmetallen abfiltrirt und diese mit sehr verdünntem Schwefelammonium ausgewaschen und getrocknet.

Aus der Lösung wird das Zinnsulfid durch verdünnte Salzsäure gefällt, abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. Es wird dann in einem Porzellantiegel mit dem Filtrum anfangs sehr allmälig und gelinde, nachher unter vollem Luftzutritt bis zum Glühen erhitzt und so vollständig in Zinnoxyd verwandelt. Zuletzt hält man, zur Austreibung von gebildeter Schwefelsäure, ein Stückchen kohlensaures Ammoniak in den Tiegel.

Das Gemenge von Schwefelwismuth und Schwefelblei wird so vollständig wie möglich vom Filtrum abgelöst, dieses für sich verbrannt und die Asche zu dem Niederschlag gegeben. Dieser wird nun in einer geräumigen Schaale mit concentrirter Salpetersäure oxydirt, zur Sicherheit noch etwas Schwefelsäure zugemischt und dann alle Salpetersäure abgedampft. Hierauf wird die Masse mit wenigem Wasser verdünnt und die Lösung von schwefelsaurem Wismuthoxyd vom schwefelsaurem Bleioxyd abfiltrirt, dieses mit schwefelsäurehaltigem Wasser gewaschen, getrocknet und geglüht.

Aus der Lösung wird das Wismuthoxyd durch kohlensaures Ammoniak im Überschuss gefällt. Zur vollständigen Abscheidung desselben wird die Flüssigkeit eine Zeit lang digerirt und dann filtrirt. Der Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet, so viel wie möglich vom Filtrum abgelöst und im Porzellantiegel geglüht, wodurch er zu gelbem Wismuthoxyd wird. Das Filtrum wird für sich verbrannt. Durch Schmelzen mit Cyankalium kann das Wismuth quantitativ daraus reducirt werden.

Am sichersten wird das Wismuth von anderen Metallen dadurch getrennt, dass man es aus der mit Salzsäure versetzten Lösung durch Zumischung von vielem Wasser als ganz unlösliches basisches Wismuthchlorid, $2BiO^3 + BiCl^3$, fällt, welches als solches gewogen oder durch Schmelzen mit Cyankalium zu Metall reducirt werden kann. Bei der Trennung vom Blei wird die concentrirte Lösung mit so viel Salzsäure vermischt, dass zwar Chlorblei gefällt wird, bei Zusatz von einigen Tropfen Wasser aber keine Trü-

bung entsteht. Man mischt nun verdünnte Schwefelsäure hinzu, lässt einige Zeit unter Umrühren stehen, vermischt die Masse dann mit Alkohol, rührt gut um und lässt das schwefelsaure Blei sich absetzen. Es wird abfiltrirt und zuerst mit salzsäurehaltigem Alkohol, darauf mit reinem Alkohol ausgewaschen. Die abfiltrirte Lösung wird dann mit einer grossen Menge Wasser vermischt und dadurch das Wismuth als basisches Chlorid gefällt.

---

50. Wismuth und Kupfer.

Durch kohlensaures Ammoniak, wodurch das Wismuth gefällt wird, das Kupfer aufgelöst bleibt, ist die Trennung nur approximativ. Scharf geschieht sie durch Fällung des Wismuths als basisches Chlorür wie in Nr. 49.

---

51. Schweinfurter Grün,

$$\dot{C}u\,\overline{A}c + 3\dot{C}u\,\ddot{A}s.$$

Mit kaustischer Kalilauge erwärmt, werden die Säuren ausgezogen unter Zurücklassung von rothem Kupferoxydul, indem $^1/_3$ der arsenigen Säure in Arseniksäure verwandelt wird.

Neutralisirt man die abfiltrirte Lösung mit Salpetersäure und tropft dann allmälig salpetersaures Silberoxyd hinzu, so wird zuerst rothbraunes arseniksaures und darauf gelbes arsenigsaures Silberoxyd gefällt.

Zur Trennung der beiden Säuren versetzt man die durch Salpetersäure übersättigte Lösung mit kaustischem Ammoniak und darauf mit schwefelsaurer Magnesia, vermischt mit so viel Salmiak, dass Ammoniak nichts daraus fällt. Hierdurch wird alle Arseniksäure als arseniksaure Ammoniumoxyd-Magnesia gefällt. Nach 12 Stunden wird der Nieder-

schlag auf einem getrockneten und gewogenen Filtrum abfiltrirt, mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen und genau bei 100° getrocknet. Es ist dann $\dot{Mg}^2\dot{N}H^4 + \dddot{\ddot{A}}s + \dot{H}$ und enthält 62,9 Proc. Arseniksäure. — Ihn zu glühen ist nicht sicher, weil dabei Arsenik reducirt und verflüchtigt wird.

Die vom Magnesia-Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Salzsäure sauer gemacht und durch Schwefelwasserstoffgas die arsenige Säure als Schwefelarsenik gefällt.

Sättigt man die alkalische Lösung mit Salzsäure und erhitzt sie mit schwefliger Säure, so wird die Arseniksäure zu arseniger Säure reducirt und kann mit Schwefelwasserstoffgas gefällt werden.

Umgekehrt, sättigt man die Lösung mit Chlorgas, so wird alle arsenige Säure in Arseniksäure verwandelt und kann dann durch ammoniakalisches Magnesiasalz gefällt werden *).

Wird die Farbe mit einem Gemische von concentrirter Salzsäure und Alkohol digerirt, so entsteht eine Lösung von Kupferchlorid und die arsenige Säure bleibt als weisses Pulver zurück.

Wird die Farbe längere Zeit mit überschüssigem Schwefelammonium digerirt, so wird das Kupfer als Schwefelkupfer ungelöst abgeschieden, während alles Arsenik aufgelöst wird und aus der abfiltrirten Lösung durch Salzsäure als Schwefelarsenik gefällt werden kann.

Destillirt man die Farbe mit verdünnter Schwefelsäure, so geht die Essigsäure über, die mit Baryt gesättigt und als Salz dargestellt werden kann. Ihre genaue quantitative Bestimmung kann nur durch die organische Elementar-Analyse geschehen.

---

*) Die Erkennung und Scheidung des Arseniks betreffend, siehe ferner die folgenden Artikel und namentlich das Verfahren bei einer Arsenik-Vergiftung.

52. Arsenik und Blei.

Man oxydirt die zerkleinerte Verbindung mit Salpetersäure, verdampft die überschüssige Säure, neutralisirt mit Ammoniak und vermischt die gefällte weisse Masse mit einem Überschuss von Schwefelammonium, womit sie einige Zeit verschlossen digerirt wird. Die Lösung des entstandenen Arsenik-Schwefelsalzes wird dann auf einem gewogenen Filtrum vom Schwefelblei abfiltrirt, dieses mit schwachem Schwefelammonium, zuletzt mit Wasser, ausgewaschen, getrocknet und wie in Nr. 39 behandelt.

Aus der Lösung wird das Schwefelarsenik durch verdünnte Salzsäure gefällt, durch gelinde Digestion der Schwefelwasserstoff verdunstet, der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen, sammt dem Filtrum in einem Becherglas allmälig mit concentrirter Salpetersäure übergossen und digerirt, bis alles Arsenik und aller Schwefel oxydirt und aufgelöst ist. Nach einiger Verdünnung mit Wasser wird aus der Flüssigkeit die Arseniksäure wie in Nr. 51 durch Magnesiasalz und Ammoniak gefällt.

---

53. Arsenik und Zinn.

Die fein zertheilte Verbindung wird in einem gewogenen Gefäss allmälig und vorsichtig durch darauf getropfte Salpetersäure oxydirt. Wenn sie in eine trockne weisse Masse verwandelt ist, giesst man mehr Salpetersäure hinzu und dampft dann die Säure im Wasserbade vollständig ab. Die bei 100° getrocknete Masse wird gewogen. Man wägt dann einen bestimmten Antheil davon in einer Kugelröhre ab und leitet Schwefelwasserstoffgas darüber. Der eine abwärts gebogene Schenkel der Röhre taucht in kaustisches Ammoniak in einem kleinen Kolben. Wenn der Apparat mit Gas gefüllt ist, erhitzt man die Masse anfangs gelinde, dann stärker, bis sich Schwefelarsenik und Schwefel zu sublimiren anfangen, die sich in dem Ammoniak auflösen.

Wenn sich kein neues Sublimat mehr bildet, lässt man den Apparat erkalten und schneidet dann das Stück Glasröhre, in dem sich noch ungelöstes Sublimat befindet, von der Kugel ab. Man legt es in erwärmte Kalilauge, worin es sich leicht auflöst, und fügt diese Lösung zu dem Schwefelammonium. Diese ganze Flüssigkeit wird dann vorsichtig mit Salzsäure übersättigt und dadurch das Schwefelarsenik gefällt. Ohne es abzufiltriren versetzt man die Flüssigkeit mit geriebenem chlorsauren Kali und erwärmt, bis nur reiner Schwefel übrig ist, den man abfiltrirt. Aus der Lösung wird dann die Arseniksäure durch Ammoniak und schwefelsaure Magnesia wie in Nr. 51 gefällt.

In der Kugel ist alles Zinn als schwarzbraunes Schwefelzinn enthalten, aber mit variirenden Mengen von Schwefel, daher sich der Zinngehalt nicht unmittelbar durch Wägung finden lässt. Man schüttet es darum in einen tarirten Porzellantiegel aus, benetzt es mit Salpetersäure und glüht bei Luftzutritt, bis es in weisses Zinnoxyd verwandelt ist, welches gewogen wird. Die gefundenen Mengen von Zinn und Arsenik werden dann auf die ganze Menge der oxydirten Masse berechnet.

Ein einfacheres Verfahren gründet sich darauf, dass Schwefelarsenik in saurem schwefligsaurem Kali löslich, Schwefelzinn darin unlöslich ist. Die durch Salpetersäure oxydirte Verbindung wird mit kaustischer Kalilauge und Schwefel digerirt, bis sich die Masse vollständig aufgelöst hat (oder mit Zurücklassung von basischen Schwefelmetallen, die abfiltrirt werden). Die Lösung wird dann mit einem Überschuss von schwefliger Säure versetzt, damit digerirt und dann bis zur Verdunstung von etwa $^2/_3$ des Wassers und aller schwefligen Säure gekocht. Das Schwefelzinn wird abfiltrirt und (weil es sich mit Wasser nicht auswaschen lässt) mit einer concentrirten Kochsalzlösung ausgewaschen. Diese wird dann ihrerseits aus dem Niederschlag mit einer Lösung von schwach saurem essigsaurem Ammoniak entfernt, welche Flüssigkeit aber nicht zu

dem Kochsalz-Waschwasser gemischt werden darf. Das Schwefelzinn wird getrocknet und durch Rösten an der Luft in Zinnoxyd verwandelt. Aus der davon abfiltrirten Lösung, welche das Arsenik als arsenige Säure enthält, wird es durch Schwefelwasserstoffgas gefällt.

---

54. Tartarus stibiatus,

$\dot{K}\overline{Tr} + \dddot{Sb}\overline{Tr} + 2aq.$

Bei 100° verliert das zerriebene Salz den Wassergehalt.

Das Salz wird in ungefähr der 300fachen Menge warmen Wassers gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Zur besseren Abscheidung des Schwefelantimons fügt man zuletzt noch etwas Salzsäure hinzu. Man filtrirt dann das Schwefelantimon, wenn die Flüssigkeit klar geworden ist, auf einem gewogenen Filtrum ab, wäscht es vollständig aus, trocknet es bei 150° und wägt es. In diesem Falle kann man daraus unmittelbar den Antimongehalt berechnen.

Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Trockne verdunstet, die Salzmasse bis zur vollständigen Verkohlung der Weinsäure erhitzt, die Kohle mit verdünnter Salzsäure digerirt, abfiltrirt und vollständig ausgewaschen. Die Auflösung wird abgedampft und das zurückbleibende Chlorkalium in einem bedeckten Tiegel gelinde geglüht und gewogen.

Der Gehalt an Weinsäure folgt aus der Differenz. Direct kann er nur durch eine organische Elementar-Analyse gefunden werden.

---

55. Antimon und Blei.

(Letternmetall).

Man oxydirt die zerkleinerte Verbindung mit Salpetersäure, unter Zufügung von Weinsäure, mischt Ammoniak

in kleinem Überschuss hinzu und darauf überschüssiges gelbes Schwefelammonium, womit man die Masse eine Zeit lang verschlossen digerirt, bis sie vollkommen schwarz geworden ist. Man verdünnt sie und filtrirt das Schwefelblei, wäscht es mit verdünntem Schwefelammonium, zuletzt mit reinem Wasser vollständig aus, trocknet es und behandelt es wie in Nr. 39.

Aus der Lösung, welche das Schwefelantimon enthält, wird dasselbe durch verdünnte Schwefelsäure gefällt und die Flüssigkeit so lange an der Luft stehen gelassen, bis der meiste Schwefelwasserstoff abgedunstet ist. Der Niederschlag wird dann auf einem getrockneten und gewogenen Filtrum abfiltrirt, vollkommen gewaschen und so lange bei 100° getrocknet, bis sein Gewicht constant bleibt.

Da man nicht mit Gewissheit seine quantitative Zusammensetzung wissen, und er ausserdem beigemengten freien Schwefel enthalten kann, so muss er analysirt und entweder sein Schwefel- oder sein Antimon-Gehalt bestimmt werden.

Zur Bestimmung des Schwefelgehalts wird eine bestimmte Menge vom Filtrum genommen und in einem Kolben sehr allmälig und vorsichtig mit concentrirter Salpetersäure oxydirt. Darauf wird concentrirte Salzsäure zugemischt und digerirt, bis alles Antimon und aller Schwefel aufgelöst sind. Sogleich hierauf mischt man so viel Weinsäure hinzu, dass die Lösung dann ohne Trübung mit Wasser verdünnt werden kann. Sollte sich Schwefel unoxydirt abgeschieden haben, so müsste dieser auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt werden. Aus der verdünnten Lösung wird dann die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt und der Niederschlag mit heissem Wasser gewaschen. Die daraus berechnete Schwefel- und folglich Antimon-Menge wird dann auf die ganze Menge des erhaltenen Schwefelantimons berechnet.

Zur directen Bestimmung des Antimons wird ein abgewogener Theil des ganzen Niederschlags in eine gewogene Kugelröhre gebracht und darin in einem darüber geleiteten Strom von Wasserstoffgas erhitzt, anfangs sehr gelinde,

zuletzt bis zum Schmelzen des Antimons, dessen Schwefel dabei vollständig weggeführt wird.

Oder man leitet durch die Röhre einen Strom von luftfreiem Kohlensäuregas und erhitzt darin den Niederschlag, bis er keinen Schwefel mehr verliert und in schwarzes Schwefelantimon verwandelt ist.

Am sichersten ist es das Schwefelantimon in antimonsaures Antimonoxyd (Sb^2O^8) zu verwandeln, dadurch dass man es mit rauchender Salpetersäure vollständig oxydirt. Um Entzündung zu vermeiden wird es vor dem Auftropfen der rauchenden Säure mit einigen Tropfen schwächerer benetzt. Die Oxydation geschieht in einem gewogenen Porzellantiegel. Bei fernerer Digestion löst sich der pulverig abgeschiedene Schwefel vollständig auf. Die Säure wird dann vorsichtig abgedampft und der Rückstand geglüht.

---

56. Bournonit,

$\overset{\prime}{Cu}{}^3\overset{\prime\prime\prime}{Sb} + 2\overset{\prime}{Pb}{}^3\overset{\prime\prime\prime}{Sb}$.

Das gepulverte Mineral wird durch allmälige und vorsichtige Zumischung von concentrirter Salpetersäure oxydirt, die Masse dann mit Ammoniak und hierauf mit gelbem Schwefelammonium vermischt und verschlossen digerirt. Es wird dann wie in Nr. 55 weiter verfahren.

Das abfiltrirte Gemenge von Schwefelkupfer und Schwefelblei wird auf dem Trichter getrocknet, so viel wie möglich vom Filtrum abgelöst, dieses verbrannt und die Schwefelmetalle dann in einer Schaale mit allmälig zugetropfter rauchender Salpetersäure oxydirt. Es wird hierauf noch etwas Schwefelsäure zugemischt, alle Salpetersäure abgedampft und aus der Masse das schwefelsaure Kupferoxyd durch Wasser ausgezogen. Das schwefelsaure Bleioxyd wird gewaschen, getrocknet und geglüht. Aus der Auflösung wird das Kupferoxyd im Sieden durch kaustisches Kali gefällt.

Diese Methode ist nicht ganz genau, weil sich mit dem Schwefelantimon etwas Schwefelkupfer im Schwefelammonium auflöst und auch das schwefelsaure Bleioxyd nicht ganz unlöslich ist. Richtiger erhält man seine Menge, wenn man vor der Ausziehung des schwefelsauren Kupferoxyds mit Wasser alle freie Schwefelsäure abdampft.

Eine genauere Methode für die Analyse des Bournonits ist die beim Fahlerz beschriebene mit Chlor.

---

57. Zinkenit*),

$\acute{\mathrm{Pb}}\,\dddot{\mathrm{Sb}}$.

Den Schwefelgehalt findet man aus dem Verlust, den die Verbindung erleidet, wenn man sie in einer Kugelröhre in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt, indem aller Schwefel als Schwefelwasserstoffgas weggeführt wird und PbSb zurückbleibt.

Den relativen Blei- und Antimongehalt bestimmt man wie in Nr. 55.

Zur directen Bestimmung des Schwefels wird die feingeriebene Verbindung mit 3 mal so viel Salpeter und darauf mit 3 mal so viel kohlensaurem Natron vermischt und in einem Porzellantiegel anfangs allmälig, zuletzt bis zum Glühen und vollständiger Oxydation der Verbindung erhitzt. Aus der Masse werden dann die Salze durch Wasser ausgezogen, der Rückstand vollständig ausgewaschen, die Lösung mit Salzsäure schwach übersättigt und die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt.

---

*) Ähnliche Verbindungen sind der Plagionit, Jamsonit, das Federerz. Der Zinkenit ist leicht künstlich zu erhalten durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Schwefelblei mit 1,4 Th. schwarzem Schwefelantimon in einem Glasrohr.

58. Berthierit,

$\overset{\prime}{\mathrm{Fe}}\,\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{\bar{S}b}}$.

Die fein geriebene Substanz wird mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oxydirt, bis der abgeschiedene Schwefel rein gelb ist, und die Lösung dann mit etwas Weinsäure vermischt. Sie kann hierauf ohne Fällung des Antimons mit Wasser verdünnt werden. Nachdem man den Schwefel auf einem getrockneten Filtrum abfiltrirt, gewaschen und bei 100° getrocknet hat, wird aus der Lösung die gebildete Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt und der schwefelsaure Baryt mit heissem Wasser gewaschen.

Nachdem durch Schwefelsäure das überschüssig zugesetzte Barytsalz entfernt ist, wird durch die Flüssigkeit ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet und dadurch das Antimon gefällt. (Vergl. weiter Nr. 55.)

In der abfiltrirten Lösung wird das Eisen höher oxydirt und durch Ammoniak gefällt.

---

59. Rothgiltigerz*),

Lichtes, $\overset{\prime}{\mathrm{Ag}}{}^{3}\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{\bar{A}s}}$, dunkles, $\overset{\prime}{\mathrm{Ag}}{}^{3}\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{\bar{S}b}}$.

1. Dunkles. Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes schmilzt man eine abgewogene Menge des Minerals in einer Kugelröhre über der grossen Spirituslampe in einem Strom von trocknem Wasserstoffgas, so lange noch die Bildung

*) Diese Verbindungen sind leicht künstlich zu erhalten durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile. Die antimonhaltige erhält man durch Zusammenschmelzen von 2,2 Th. Schwefelsilber mit 1 Th. schwarzem Schwefelantimon in einem Tiegel unter einer Decke von Kochsalz; die arsenikhaltige durch Zusammenschmelzen von 3 Th. Schwefelsilber und 1 Th. gelbem Schwefelarsenik, oder von 32,4 Th. Silberpulver, 9,6 Th. Schwefel und 7,5 Th. Arsenik in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre. Die Vereinigung geschieht unter Feuererscheinung.

von Schwefelwasserstoffgas bemerklich ist. Es wird hierdurch aller Schwefel als solcher weggeführt. Auch erkennt man die Beendigung der Zersetzung daran, dass zuletzt eine Art Silberblick eintritt und das entstandene Antimonsilber als vollkommen blank geschmolzene, bewegliche Kugel zurückbleibt.

Man lässt die Röhre langsam erkalten, wägt und setzt sie dann mit einem Chlorentwickelungs-Apparat in Verbindung, indem man das Antimonsilber in dem Chlorstrom so lange geschmolzen erhält, als sich noch Chlorantimon verflüchtigt und bis reines geschmolznes Chlorsilber zurückgeblieben ist. Man verfährt dabei wie beim Fahlerz angegeben ist.

Auch kann man das Antimonsilber durch Salpetersäure oxydiren und dann Silber und Antimon durch Schwefelammonium trennen, wie bei Antimonblei (Nr. 55).

2. Lichtes. In Wasserstoffgas geschmolzen, verliert es allen Schwefel und alles Arsenik, jedoch ist die gänzliche Austreibung des Arseniks in einer Glasröhre kaum möglich. Der Versuch müsste in einem Porzellanrohr mit Anwendung eines in dasselbe gestellten Porzellanschiffchens geschehen. In einer gewissen Periode bläht sich die geschmolzene Masse plötzlich zu einem voluminösen blasigen Blech auf, aus dem die letzten Theile Arsenik nur langsam weggeführt werden.

Die Analyse des lichten Rothgiltigerzes kann ferner durch Auflösen in concentrirter Salpetersäure geschehen. Man setzt die Digestion fort, bis aller unoxydirte Schwefel mit rein gelber Farbe abgeschieden ist, verdünnt dann mit heissem Wasser, filtrirt den Schwefel ab, dessen ganze Menge hier aus dem Verlust bestimmt werden kann, wenn man nicht das umständliche Verfahren wie beim Kupferkies (p. 36) anwenden will, fällt das Silber durch verdünnte Salzsäure (S. Nr. 1), filtrirt die Flüssigkeit ab, concentrirt sie durch Eindampfen, indem man zur sichern Oxydation alles Arseniks zu Arseniksäure noch etwas Salzsäure oder

chlorsaures Kali zusetzt, und fällt dann die Arseniksäure durch schwefelsaure Magnesia und Ammoniak (S. Nr. 51).

Oder man vermischt das sehr fein geriebene Material mit dem 5 fachen Gewicht eines Gemenges von gleichen Theilen Salpeter und kohlensaurem Natron und schmilzt das Gemenge in einem Platintiegel, auf dessen Boden man zuvor eine Lage kohlensaures Natron gelegt hat, zusammen. Die Masse wird darauf in heissem Wasser aufgelöst, das Silber abfiltrirt, gewaschen, geglüht und gewogen. Die Auflösung wird mit Salzsäure übersättigt, darauf mit Ammoniak versetzt und die Arseniksäure durch schwefelsaure Magnesia gefällt. Der Schwefelgehalt ergiebt sich aus dem Verlust, wenn man ihn nicht vorher als schwefelsauren Baryt fällen will, wobei er, wegen des Gehalts an salpetersaurem Baryt, sehr sorgfältig mit heissem Wasser ausgewaschen werden müsste.

Beide Verbindungen kann man auch mit grosser Sicherheit durch Chlorgas analysiren, wie beim Fahlerz beschrieben ist.

Hat man ein Gemenge von lichtem und von dunklem Rothgiltigerz zu analysiren, so wird zur Trennung von Arsenik und Antimon wie in Nr. 61 verfahren.

---

60. Zinn und Antimon.

Man löst die abgewogene Verbindung in Salzsäure unter allmäligem Zusatz von Salpetersäure auf und stellt in die Lösung reines Zinn, mit dem sie längere Zeit erwärmt wird, bis alles Antimon gefällt ist. Es wird auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt, gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Die Zinnmenge folgt aus der Differenz.

Um beide Metalle direct zu bestimmen, wird die möglichst zerkleinerte Verbindung in einem Becherglase mit starker, reiner Salpetersäure oxydirt, die Masse zur Trockne verdunstet, gelinde geglüht und in einem Silbertiegel mit

einem grossen Überschuss von Natronhydrat zusammengeschmolzen. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser aufgeweicht, mit Wasser in ein Becherglas ausgespült und die Flüssigkeit mit $^1/_5$ ihres Volumens an starkem Alkohol vermischt. Hierbei scheidet sich das antimonsaure Natron unlöslich ab, während das zinnsaure sich nebst dem gebildeten kohlensauren und dem überschüssigen Natronhydrat in dem schwachen Weingeiste auflösen. Nachdem sich die Flüssigkeit vollständig geklärt hat, wird der Niederschlag abfiltrirt und zuerst mit einem Gemische von gleichen Volumen Alkohol und Wasser, zuletzt mit noch stärkerem Alkohol ausgewaschen.

Die alkalische Lösung wird bis zur Verjagung des Alkohols erhitzt, mit Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und das Zinn dann durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das Schwefelzinn wird hierauf wie in Nr. 49 in Zinnoxyd verwandelt.

Das antimonsaure Natron wird grossentheils vom Filtrum genommen und auf dieses ein Gemische von Salzsäure und Weinsäure gegossen, welches man zu dem abgenommenen Theil fliessen lässt. Nachdem das Salz vollständig darin gelöst und das Filtrum ausgewaschen ist, wird das Antimon durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. In dem Niederschlage wird der Antimongehalt wie in Nr. 55 bestimmt.

Auch kann man das antimonsaure Natron auf einem gewogenen Filtrum abfiltriren, bei 100° trocknen und einen bestimmten Theil davon in einem Porzellantiegel mit Salmiak vermischen und glühen, wodurch alles Antimon verflüchtigt und das Salz in Chlornatrium verwandelt wird. Man wiederholt diese Operation mehrere Male bis man ein constantes Gewicht erhält, worauf man aus der Menge des Chlornatriums die des Antimons berechnet.

Oder man schmilzt das getrocknete antimonsaure Natron mit einem Überschuss von Cyankalium in einem Porzellantiegel, wodurch das Antimon reducirt und zu Kugeln geschmolzen erhalten wird.

---

61. Arsenik und Antimon[*].

Sind beide allein mit einander verbunden, wie im gediegen Arsenik, so kann man sie dadurch vollständig von einander trennen, dass man die Verbindung in einer Kugelröhre in einem Strom von trocknem Kohlensäuregas erhitzt, wodurch alles Arsenik weggeführt wird und alles Antimon zurückbleibt. Erhitzt man zu stark, so würde auch etwas Antimon verflüchtigt werden.

Hat man beide Körper, wie es häufig der Fall ist, als Schwefel-Verbindungen mit einander gemengt, so kann man sie, wenigstens approximativ, durch Digestion mit concentrirter Salzsäure trennen, welche das Schwefelantimon auflöst und das Schwefelarsenik ungelöst lässt, oder mit kohlensaurem Ammoniak, welches das Schwefelarsenik auflöst.

Quantitative Trennungsmethoden sind:

1. Die Verbindung wird durch Königswasser oder Salzsäure und chlorsaures Kali mit der Vorsicht oxydirt, dass sich kein Chlorarsenik verflüchtigt, die Masse mit Weinsäure und viel Salmiak und darauf mit Ammoniak im Überschuss versetzt, wodurch Alles klar aufgelöst werden muss. Aus dieser Lösung wird dann die Arseniksäure durch schwefelsaure Magnesia gefällt (S. Nr. 51).

Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Salzsäure sauer gemacht und das Antimon durch Schwefelwasserstoffgas gefällt und wie Nr. 54 behandelt.

2. Eine scharfe Trennungsmethode beider Körper beruht darauf, dass frisch gefälltes Schwefelarsenik in saurem schwefligsaurem Kali löslich ist, Schwefelantimon nicht. Die Analyse z. B. von käuflichem grauen Schwefelantimon oder von metallischem Antimon geschieht auf folgende Weise: Die sehr fein geriebene und gewogene Substanz wird mit

---

[*]) Siehe ferner unten: Verfahren bei einer Arsenik-Vergiftung.

einer Lösung von Einfach-Schwefelkalium und etwas Schwefel digerirt, bis sie sich aufgelöst hat, gewöhnlich mit Hinterlassung eines schwarzen Gemenges der Sulfurete von Blei, Eisen und Kupfer, die abfiltrirt und für sich analysirt werden. Die Lösung wird dann mit einem grossen Überschuss einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure in Wasser gemischt, damit digerirt und dann so lange im Sieden erhalten, bis $^2/_3$ des Wassers verdunstet sind und alle schweflige Säure ausgetrieben ist. Das gefällte Schwefelantimon wird abfiltrirt, gewaschen und wie in Nr. 54 behandelt. Aus der Lösung, welche das Arsenik als arsenige Säure enthält, wird dasselbe durch Schwefelwasserstoffgas gefällt und wie in Nr. 52 behandelt.

---

62. Arsenik, Antimon und Zinn.

Die möglichst zertheilte Verbindung wird vorsichtig mit starker und reiner Salpetersäure oxydirt, die Masse zur Trockne verdunstet und in einem Silbertiegel mit der 8fachen Menge Natronhydrats geschmolzen, nachdem man das Abdampfgefäss mit Natronlauge ausgespült, diese mit in den Tiegel gegeben und darin zuvor zur Trockne verdunstet hat. Die geschmolzene Masse wird mit heissem Wasser aufgeweicht, mit Wasser verdünnt und $^1/_3$ des Volumens an starkem Alkohol zugemischt. Unter öfterem Umrühren lässt man die Masse 24 Stunden lang stehen, filtrirt dann das antimonsaure Natron ab, wäscht es zuerst mit einem Gemische von 2 Vol. Wasser und 1 Vol. Alkohol, nachher mit einem Gemische aus gleichen Volumen und zuletzt mit einem Gemische von 3 Vol. Alkohol und 1 Vol. Wasser aus, indem man jedesmal einige Tropfen kohlensaures Natron zusetzt. Das ausgewaschene Salz wird wie in Nr. 60 behandelt.

Die davon abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wird mit

Salzsäure übersättigt, wodurch ein voluminöser Niederschlag von arseniksaurem Zinnoxyd entsteht. Ohne ihn abzufiltriren sättigt man die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas, wodurch er sich in ein dunkelbraunes Gemenge von Schwefelzinn und Schwefelarsenik verwandelt, und lässt die Flüssigkeit 24 Stunden lang bedeckt stehen. Der Niederschlag wird alsdann auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt und bei 100° getrocknet. Die Trennung des Zinns und Arseniks geschieht hierauf wie in Nr. 53 durch Erhitzen in Schwefelwasserstoffgas.

Auch könnte man eine abgewogene Menge vom ganzen Niederschlag mit ungefähr dem 12fachen Gewicht eines Gemenges von 3 Th. kohlensaurem Natron und 1 Th. Cyankalium vermischen und in einem bedeckten Porzellantiegel bis zur Verflüchtung allen Arseniks erhitzen. Bei Behandlung des Rückstandes mit Wasser würde das Zinn metallisch reducirt zurückbleiben. — Oder man könnte das Gemenge in einer längern Glasröhre in einem langsamen Strom von Kohlensäuregas erhitzen und so das Arsenik im Rohr sublimirt erhalten. Zur vollständigeren Condensation könnte man in die Röhre eine gewogene Rolle von feinem Kupferblech legen und diese an einer Stelle zum Glühen erhitzen, um Arsenikkupfer zu bilden.

---

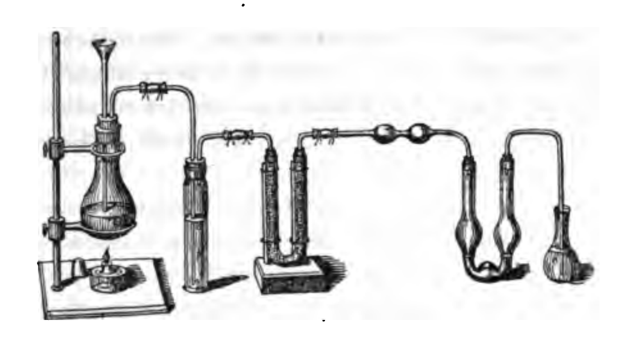
63. Fahlerz,

$(\acute{\mathrm{Cu}}, \acute{\mathrm{Ag}}, \acute{\mathrm{Fe}}, \acute{\mathrm{Zn}}, \acute{\mathrm{Hg}},)^4 (\dddot{\mathrm{Sb}}, \dddot{\mathrm{As}})$.

Nicht alle Fahlerze enthalten alle die obigen Bestandtheile; einzelne derselben können ganz fehlen und sie können sich überhaupt in den verschiedenen Arten in variirenden Mengen vertreten.

Die Analyse geschieht am besten durch gelindes Erwärmen des Minerals in getrocknetem Chlorgas, wodurch

Schwefel, Arsenik, Antimon, Quecksilber und ein Theil des Eisens als Chloride verflüchtigt werden, und Kupfer, Silber, Zink und ein Theil des Eisens in Chlormetalle verwandelt zurückbleiben.



Die obige Abbildung zeigt die Einrichtung des zu solchen Analysen dienenden Apparates. Das Chlorgas wird, zur Trocknung, zuerst durch einen kleinen Cylinder mit concentrirter Schwefelsäure und von da durch das an ein hölzernes Stativ befestigte Chlorcalciumrohr geleitet.

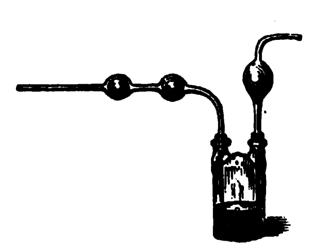
Das Mineral, fein gerieben, wird in der Kugelröhre abgewogen. Diese ist am besten mit zwei Kugeln versehen, um in der zweiten die Hauptmenge des sich bildenden Sublimats aufzunehmen und dadurch eine Verstopfung der Röhre zu verhüten.

Das abwärts gebogene Ende des Rohrs ist vermittelst eines guten Korks oder eines umgelegten Kautschuckrohrs in die zur Condensation der flüchtigen Producte bestimmte 3kugelige Röhre oder Vorlage gesteckt. Das andere Ende dieser letzteren ist mit einer kleinen Ableitungsröhre versehen, die das überschüssige Chlorgas in eine kleine Flasche mit Alkohol führt.

Die 3kugelige Vorlage wird, wenn Antimon vorhanden ist, um dessen Fällung zu verhindern, nicht mit reinem Wasser, sondern mit einem Gemische von schwacher Salzsäure und Weinsäurelösung gefüllt, so dass dasselbe ungefähr

bis zu $^1/_3$ in die beiden oberen Kugeln zu stehen kommt, wozu ungefähr 50 Grm. erforderlich sind. Bei dieser Einrichtung kann die Flüssigkeit in keinem der Schenkel eine gewisse Höhe übersteigen, sondern muss, bis zu einer gewissen Höhe emporgehoben, wieder zurückfliessen.

In Ermangelung einer solchen Kugelvorlage kann man eine zweihalsige Flasche anwenden, von der Einrichtung wie Figur zeigt. Der senkrechte Schenkel der Kugelröhre mit dem Mineral reicht bis dicht an die Oberfläche des vorgeschlagenen Säuregemisches, nicht in dasselbe, weil die Flüssigkeit sonst, bei der raschen Absorption des Chlorgases, in die Kugelröhre zurücksteigen könnte. Die durch den zweiten Hals gesteckte Ableitungsröhre ist oben zu einer Kugel erweitert, unten schief abgeschliffen und taucht nur so weit in die Flüssigkeit, dass diese nur bis in die Kugel emporgedrückt werden kann und dann wieder zurückfliesst. An diese Röhre wird eine andere rechtwinkelige angebunden, durch die das überschüssige Gas in Alkohol geleitet wird.



Es ist gut, die Kugelröhre mit dem Mineral nicht eher an den Chlorapparat anzubinden, als bis aus diesem die meiste amosphärische Luft ausgetrieben ist.

Die Zersetzung der Fahlerze findet schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Erhitzung statt und vollendet sich von selbst. Erst wenn die Kugel wieder fast erkaltet ist, erwärmt man dieselbe mit der sehr kleinen Flamme einer Spirituslampe, um die entstandenen flüchtigen Producte von den nicht flüchtigen abzusublimiren und in die zweite Kugel zu treiben. Es ist nicht wohl möglich, alles Eisenchlorid zu verflüchtigen und man hört mit dem Erhitzen auf, sobald nur noch Dämpfe von diesem erscheinen.

Das Chlorgas darf, namentlich zuletzt bei der Absublimirung, nur in einem langsamen Strom zugeleitet werden, weil sonst Dämpfe der flüchtigen Producte unabsorbirt durch die Vorlage gehen könnten.

Nachdem das Röhrenstück zwischen den beiden Kugeln rein geworden und der Apparat erkaltet ist, schneidet man mit Hülfe eines Feilstrichs und einer Sprengkohle die Röhre zwischen den beiden Kugeln durch und verschliesst das Ende mit der Sublimatkugel mit einer darüber gestülpten, unten zugeschmolzenen und inwendig mit Wasser befeuchteten, kurzen Röhre. So lässt man diesen Theil des Apparates zusammengefügt wenigstens 24 Stunden lang stehen, damit das Sublimat allmälig Feuchtigkeit anziehe und sich nicht, wie es sonst thun und dadurch Verlust veranlassen würde, bei der nachherigen Auflösung in Wasser erhitze. Es wird hierauf in wenigem Wasser, dem man etwas Salzsäure und Weinsäure zugemischt hat, aufgelöst, die Röhre rein ausgespült und die Lösung mit der in der Vorlage vereinigt. Sollte die Flüssigkeit durch abgeschiedene antimonige Säure trübe sein, so erwärmt man gelinde, um sie aufzulösen. Sollte sich Schwefel unoxydirt abgeschieden haben, so muss dieser abfiltrirt werden.

1. Analyse des fixen Rückstandes. Die Kugel mit demselben wird in ein Becherglas mit verdünnter Salzsäure gestellt und damit digerirt, bis sich der Inhalt, mit Ausnahme des Chlorsilbers, aufgelöst hat. Dieses wird abfiltrirt und wie in Nr. 1 behandelt. Wäre Chlorblei vorhanden, wie bei der Analyse des Bournonits, so müsste es mit Anwendung einer grösseren Menge Wassers aufgelöst werden. In diesem Falle muss auch der Kugelinhalt sehr vorsichtig erhitzt werden, damit sich nicht Chlorblei mit verflüchtige.

In die Auflösung wird dann ein langsamer Strom Schwefelwasserstoffgas geleitet und dieselbe damit vollständig gesättigt. Das gefällte Schwefelkupfer wird wie in Nr. 30 behandelt, oder wie in Nr. 56, wenn es Blei enthält.

Die vom Niederschlage abfiltrirte Lösung, die einen Theil des Eisens und, wenn man nicht zu stark erhitzt hat, alles Zink enthält, wird zum Sieden erhitzt, zur höheren Oxydation des ersteren mit etwas chlorsaurem oder unterchlorigsaurem Alkali versetzt und Eisen und Zink dann wie in Nr. 31 getrennt und bestimmt.

2. Analyse der flüchtigen Producte. Die Auflösung derselben enthält das Quecksilber, das Antimon, das Arsenik, einen Theil des Eisens und den Schwefel theils als Schwefelsäure, theils unoxydirt abgeschieden.

Die Schwefelsäure kann mit Chlorbarium gefällt und der überschüssige Baryt dann wieder durch Schwefelsäure entfernt werden.

Allein viel bequemer ist es, zur Bestimmung des Schwefelgehaltes eine besondere Menge des Minerals zu nehmen. Man vermischt es, sehr fein gerieben, mit der 3fachen Gewichtsmenge sehr fein geriebenen Salpeters und darauf mit eben so viel trocknem kohlensauren Natron, und erhitzt das Gemenge ganz allmälig in einem Platintiegel, dessen Boden man zur Vorsicht mit etwas kohlensaurem Natron bedeckt hat, zuletzt längere Zeit bis zum Glühen. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser behandelt, die Lösung abfiltrirt, mit Salzsäure schwach übersättigt und die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt wie in Nr. 3.

Zur Bestimmung der anderen Bestandtheile wird die Auflösung der flüchtigen Chlorverbindungen bis zu ungefähr 60° erwärmt und bis zum Erkalten ein langsamer Strom Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Damit vollständig gesättigt, lässt man sie bedeckt 12 Stunden lang stehen und filtrirt dann den Niederschlag, der aus Schwefelquecksilber Schwefelarsenik und Schwefelantimon besteht, auf einem getrockneten und gewogenen Filtrum ab. Nachdem man ihn mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen hat, nimmt man ihn, ohne das Filtrum zu verletzen, von diesem ab, spritzt dieses möglichst ab und übergiesst ihn mit concentrirtem Schwefelkalium, womit man ihn so lange bedeckt

digerirt, bis alles Schwefelarsenik oder Schwefelantimon aufgelöst und das Schwefelquecksilber rein schwarz geworden ist. Es wird dann nach dem vollständigen Erkalten auf dem früher angewandten Filtrum abfiltrirt, anfangs mit verdünntem Schwefelammonium, zuletzt mit reinem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Aus der Schwefelammonium-Lösung werden Schwefelarsenik und Schwefelantimon durch überschüssig zugesetzte verdünnte Schwefelsäure gefällt und beide wie in Nr. 61 getrennt und bestimmt.

Aus der vom Schwefelwasserstoff-Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit kann das Eisen, weil sie Weinsäure enthält, nach dem Neutralisiren mit Ammoniak nur durch Schwefelammonium gefällt werden. Nachdem sich das Schwefeleisen mit Hülfe gelinder Digestion vollständig abgesetzt hat, wird es abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen, das Filtrum in ein Becherglas gelegt, mit Salzsäure übergossen und digerirt, bis alles Schwefeleisen aufgelöst ist. Die Lösung wird vom Papier abfiltrirt, dieses ausgewaschen, die Lösung mit chlorsaurem Kali erhitzt und das Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt. Oder man lässt das Schwefeleisen trocknen, löst es vom Filter ab, verbrennt dieses, fügt die Asche zum Niederschlag, gibt ein wenig Schwefel hinzu und erhitzt bis zum starken Glühen in trocknem Wasserstoffgas. Es wird als Fe S gewogen.

Ist die Menge des Schwefeleisens nur klein, so verbrennt man das Filtrum mit dem Niederschlag und glüht bei vollem Luftzutritt so lange, bis alles Eisen in Oxyd verwandelt ist und dessen Gewicht constant bleibt.

---

64. Argentan,

(Cu, Ni, Zn).

Man löst es in Salpetersäure auf, dampft die meiste überschüssige Säure ab, verdünnt mit Wasser und fällt das Kupfer mit Schwefelwasserstoffgas (S. pag. 37).

Die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Abdampfen concentrirt und mit einem Überschuss einer kaustischen Kalilauge gefällt und damit erhitzt, wodurch das Nickeloxydul ausgeschieden, das Zinkoxyd aufgelöst wird. Aus dieser Lösung wird letzteres durch Schwefelkalium oder, nach der Sättigung mit Salzsäure, im Sieden durch kohlensaures Natron gefällt.

Auf diese Weise lassen sich Nickel- und Zinkoxyd nicht scharf trennen, es bleibt Zinkoxyd beim Nickeloxydul.

Eben so wenig ist dies durch Schmelzen des Oxyd-Gemenges mit Kalihydrat möglich, oder dadurch dass man beide Oxyde im Sieden mit kohlensaurem Natron fällt, das Nickeloxydul durch Digestion mit unterchlorigsaurem Natron in schwarzes Sesquioxyd verwandelt und aus diesem dann das Zinkoxyd durch kaustisches Kali auszieht, oder dadurch, dass man die Lösung mit essigsaurem Natron vermischt und Schwefelwasserstoffgas einleitet, wodurch zuerst weisses Schwefelzink, allmälig aber auch schwarzes Schwefelnickel gefällt wird. Ein genaueres Resultat erhält man schon, wenn man das Gemenge der beiden Oxyde mit dem 3fachen Gewicht kohlensauren Kalis und eben so viel Schwefel vermischt, die Masse in einem Porzellantiegel vorsichtig zusammenschmilzt, bis sie ruhig fliesst, und nach dem Erkalten das Schwefelalkali mit Wasser auszieht. Die zurückbleibenden Schwefelmetalle werden dann mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen, welche allein das Schwefelzink auflöst.

Am genausten geschieht die Trennung der drei Metalle dadurch, dass man das Argentan in Salzsäure, unter tropfenweisem Zusatz von Salpetersäure, auflöst, die nicht zu saure Lösung mit schwefliger Säure versetzt und das Kupfer als Rhodanür fällt (Siehe Nr. 33). Die abfiltrirte Lösung wird zu einem kleinen Volumen eingedampft, mit überschüssigem Kalihydrat und darauf allmälig mit Cyanwasserstoffsäure versetzt, bis sich der Niederschlag vollständig und mit gelber Farbe aufgelöst hat. Aus dieser Lösung der Dop-

pelcyanüre wird das Zink durch Einfach-Schwefelkalium (nicht Schwefelammonium) allein als Schwefelmetall gefällt. Nachdem es sich nach mehrstündigem Digeriren abgesetzt hat, wird es abfiltrirt. Die Lösung wird dann mit Königswasser gekocht und das Nickeloxydul heiss durch kaustisches Kali gefällt. Nach dem Trocknen wird es geglüht.

---

65. Kupfernickel und Weissnickelkies*),
Ni^2As. NiAs.

Das sehr fein geriebene Arseniknickel wird mit 2 Th. Salpeter und 2 Th. kohlensaurem Natron in einem Platintiegel, dessen Boden und Wände sorgfältig mit einer dichten Lage von kohlensaurem Natron bedeckt sind, zusammengeschmolzen, die Masse noch einige Zeit in schwachem Glühen erhalten, nach dem Erkalten mit Wasser digerirt, die gebildeten Oxyde abfiltrirt und vollständig ausgewaschen.

Die Lösung, welche alles Arsenik als arseniksaures Alkali enthält, wird mit Salzsäure gesättigt, diese im Überschuss zugesetzt, hierauf mit concentrirtem kaustischem Ammoniak und dann mit schwefelsaurer Magnesia vermischt. Nach 24 Stunden filtrirt man den Niederschlag auf einem gewogenen Filtrum ab, wäscht ihn mit verdünntem kaustischem Ammoniak aus, trocknet ihn bei 100° und wägt (S. Nr. 51).

Auch kann man das Arsenik aus dem Verlust bestimmen.

Die Oxyde werden in concentrirter Salzsäure aufgelöst und aus der Lösung Kupfer und Wismuth durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. Der Niederschlag wird wie in Nr. 50 behandelt.

---

*) Arseniknickel mit variirendem Gehalt an Kobalt und Eisen. Von ähnlicher Zusammensetzung sind die unter dem Namen Kobalt- oder Nickel-Speise bekannten Hüttenproducte, die ausserdem öfters noch zufällige Einmengungen von Kupfer und Wismuth enthalten.

Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird nahe zum Sieden erhitzt und zur höheren Oxydation des Eisens mit chlorsaurem Kali versetzt. Das Eisen kann dann vom Nickel und Kobalt auf dieselbe Weise wie vom Mangan getrennt werden, entweder durch bernsteinsaures Ammoniak oder durch kohlensauren Baryt (siehe Nr. 25).

Aus der vom bernsteinsauren Eisen abfiltrirten Flüssigkeit werden Nickel und Kobalt siedendheiss durch kaustisches Kali gefällt, abfiltrirt und mit heissem Wasser gewaschen.

Aus der vom kohlensauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit wird der aufgelöste Baryt durch Schwefelsäure gefällt und Nickel und Kobalt dann heiss durch kaustisches Kali gefällt.

Das gefällte Gemenge von Nickel- und Kobaltoxydulhydrat wird noch feucht mit verdünnter Blausäure übergossen und nach und nach Kalilauge (also Cyankalium) hinzugefügt und damit erwärmt, bis es sich aufgelöst hat. Die gelbe Lösung wird zur Austreibung der überschüssigen Blausäure und zur Verwandlung des Kaliumkobaltcyanürs in die Cyanid-Verbindung zum Sieden erhitzt und darauf noch warm mit geschlämmtem Quecksilberoxyd vermischt. Hierdurch wird das Kaliumnickelcyanür zersetzt und alles Nickel theils als Oxyd, theils als Cyanür gefällt, während Quecksilber an dessen Stelle tritt.

Der Niederschlag, ausgewaschen und an der Luft geglüht, hinterlässt reines Nickeloxydul.

Hatte man das Gemenge der beiden Oxyde, vor der Behandlung mit Blausäure und Kali, nach dem Trocknen durch Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas zu Metall reducirt und dieses gewogen, so braucht man jetzt die Menge des Kobalts nicht direct zu bestimmen.

Im anderen Falle neutralisirt man die Lösung, welche noch das Kobalt enthält, genau mit Salpetersäure und fügt dann so lange eine möglichst neutralisirte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul hinzu, als noch ein weisser

Niederschlag von Quecksilberkobaltcyanid entsteht. Nach dem Auswaschen und Trocknen wird er unter Luftzutritt geglüht, wodurch er zu schwarzem Kobaltoxyd wird, welches, wegen seines je nach der Temperatur variirenden Sauerstoffgehalts, nach dem Wägen durch starkes Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas reducirt werden muss.

Eine andere gute Trennungsmethode von Nickel und Kobalt ist folgende: Die Lösung beider Oxyde, möglichst concentrirt und mit Kali neutralisirt, wird mit einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Kali vermischt, mit Essigsäure sauer gemacht und 24 Stunden lang stehen gelassen. Der gelbe Niederschlag von salpetrigsaurem Kobaltoxyd-Kali wird abfiltrirt, mit einer Lösung von Chlorkalium ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und das Kobaltoxydul durch kaustisches Kali gefällt. Aus der abfiltrirten Lösung wird das Nickeloxydul ebenfalls durch kaustisches Kali niedergeschlagen.

Die Arseniknickel können auch wie die Fahlerze durch Chlorgas analysirt werden.

Hat man Nickel aus einer Lösung durch Schwefelammonium zu fällen, so geschieht diess nur dann vollständig und ohne dass Schwefelnickel mit brauner Farbe aufgelöst bleibt, wenn das Schwefelammonium nicht durch Oxydation eine höhere Schwefelungsstufe enthält. Am besten ist es, die Nickellösung mit Schwefelwasserstoff zu sättigen, dann nur so viel Ammoniak zuzufügen, dass die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt, möglichst rasch abzufiltriren und den Niederschlag mit Schwefelwasserstoffwasser zu waschen.

Darstellung von reinem Nickel. a. Das fein gepulverte Arseniknickel wird in einem schief ins Feuer eingesetzten Tiegel unter einem gut ziehenden Rauchfang so lange unter häufigem Umrühren bei gelinder Glühhitze geröstet, bis keine Arsenikdämpfe mehr entweichen und es in grünliches basisches arseniksaures Nickeloxydul verwandelt ist.

b. Oder es wird das gepulverte Erz mit 2 Th. trockner

Soda und 2 Th. Salpeter vermischt und das Gemenge in einem Thontiegel längere Zeit im gelinden Glühen erhalten. Aus der erkalteten Masse wird das arseniksaure Kali mit heissem Wasser ausgezogen und das zurückbleibende Oxyd gewaschen.

c. Oder es wird das Erz mit 2 Th. trockner Soda und $1\frac{1}{2}$ Th. Schwefel vermischt und in einem Thontiegel allmälig bis zum Glühen erhitzt und bedeckt längere Zeit in schwacher Glühhitze erhalten. Aus der erkalteten Masse wird das Natrium-Sulfarseniat mit Wasser ausgezogen und das krystallinische Schwefelnickel durch Decanthiren gewaschen.

Die Oxyde von a. und b. werden in heisser concentrirter Salzsäure, das Product von c. in Salzsäure unter allmäliger Zumischung von Salpetersäure und unter Erwärmen aufgelöst.

Die Auflösung wird bis ungefähr 70° erwärmt und während dessen und bis zum Erkalten mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und verschlossen 24 Stunden lang stehen gelassen, wodurch Arsenik, Kupfer und Wismuth gefällt werden. Zweckmässig ist es, namentlich bei der Auflösung des Oxyds von a., welche noch viel Arseniksäure enthält, diese durch Erhitzen mit schwefliger Säure zu leichter fällbarer arseniger Säure zu reduciren. Vor der Einleitung des Schwefelwasserstoffs muss aber dann alle schweflige Säure durch Kochen ausgetrieben sein.

Nachdem durch Erwärmung das Schwefelwasserstoffgas ausgetrieben ist, wird die Lösung filtrirt, zum Sieden erhitzt, mit kohlensaurem Natron gefällt und der Niederschlag, welcher alles Nickel, Kobalt und Eisen enthält, vollständig ausgewaschen.

Noch feucht wird er dann mit einer heiss gesättigten Lösung von Oxalsäure übergossen und mit einem Überschuss derselben digerirt, wodurch alles Eisen aufgelöst wird, Nickel und Kobalt aber als oxalsaure Salze ungelöst bleiben. Diese werden abfiltrirt, ausgewaschen, mit concentrirtem kaustischem Ammoniak übergossen und damit bis zur Auflösung digerirt.

Die blaue Auflösung wird dann in einem offenen Gefässe bis zur Verdunstung alles freien Ammoniaks hingestellt, (am besten unter einer Glocke über Schwefelsäure, wodurch das viele Ammoniak nicht verloren geht), während dessen sich das Nickel als grünes oxalsaures Nickeloxydul-Ammoniak abscheidet, das Kobalt mit rother Farbe aufgelöst bleibt.

Das abfiltrirte und zerriebene ausgewaschene Nickelsalz hinterlässt nach dem Glühen in einem verklebten Tiegel oder in einem Glasrohr reines metallisches Nickel. Um es als Regulus zu erhalten, wird es in einem unglasirten Porzellantiegel, der in einen hessischen gestellt wird, ohne Zusatz einem einstündigen Gebläse- oder Windofenfeuer ausgesetzt.

Ein zweckmässigeres Verfahren dürfte folgendes sein: die durch Schwefelwasserstoff vom Arsenik, Kupfer etc. gereinigte Lösung wird, um das Eisen in Oxyd zu verwandeln, mit etwas chlorsaurem Kali oder unterchlorigsaurem Natron erhitzt, mit einem Überschuss von essigsaurem Natron vermischt und gekocht und dadurch das Eisenoxyd gefällt. Die abfiltrirte Lösung wird durch Eindampfen concentrirt und eine concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Kali *) zugemischt, wodurch alles Kobalt gefällt wird. Der gelbe Niederschlag wird mit einer gesättigten Lösung eines Kalisalzes ausgewaschen und wie pag. 81 behandelt. Aus der Nickellösung kann das Nickeloxydul durch kaustisches Kali oder, nach dem Concentriren, durch eine heiss gesättigte Lösung von zweifach-oxalsaurem Kali als oxalsaures

---

*) Zu bereiten durch Schmelzen von 1 Th. Salpeter mit 2 Th. granulirtem Blei in einer eisernen Pfanne unter gutem Umrühren mit einem Eisenstab, zuletzt bis zum Glühen und bis zur vollständigen Oxydation des Bleis. Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgelaugt und die kleine Menge aufgelösten Bleis durch vorsichtigen Zusatz eines Gemisches von kohlensaurem und kaustischem Ammoniak oder von Schwefelammonium ausgefällt.

Salz gefällt werden, welches nach dem Glühen reines Metall hinterlässt.

Zur Abscheidung des Arseniks kann man auch auf folgende Weise verfahren: das Arseniknickel wird mit $^1/_3$ seines Gewichts Eisen in Königswasser aufgelöst und durch vorsichtige Zumischung von kohlensaurem Natron alle Arseniksäure mit dem Eisenoxyd niedergeschlagen, die abfiltrirte Lösung durch Schwefelwasserstoff gereinigt und dann wie oben verfahren.

Aus der Kobaltlösung kann das Kobalt durch Abdampfen und Glühen des Rückstandes, oder durch Kochen mit kaustischem Kali, so lange bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, oder bei kleineren Mengen durch Schwefelalkali (und nachherigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, damit sich das Schwefelkobalt abscheidet) erhalten werden. Es enthält noch Nickel.

Aus käuflichem Nickel stellt man das reine Metall bequem auf die Weise dar, dass man es in Salzsäure mit Zusatz von Salpetersäure auflöst, die Lösung durch Schwefelwasserstoffgas reinigt und dann Nickel und Kobalt durch Zumischung einer siedend heiss gesättigten Lösung von zweifach-oxalsaurem Kali fällt. Der ausgewaschene Niederschlag wird geglüht, das Metall in Salzsäure mit Zusatz von Salpetersäure gelöst und Kobalt und Nickel durch salpetrigsaures Kali getrennt.

Zur Abscheidung des Eisens kann man auch die Lösung, nachdem man sie wieder höher oxydirt hat, mit Salmiak und dann mit Ammoniak im Überschuss versetzen, wodurch das Eisenoxyd, etwas nickel- und kobalthaltig, gefällt wird, und Nickel und Kobalt aufgelöst bleiben.

66. Speiskobalt*),

$CoAs$.

Die Analyse und die Darstellung von reinem Kobalt kann auf dieselbe Weise geschehen, wie die Analyse des Kupfernickels und die Darstellung des reinen Nickels. Da der Speiskobalt über 70 Procent Arsenik enthält, so ist hier besonders vorausgehendes Schmelzen unter Kochsalz wobei viel Arsenik weggeht, und nachheriges Rösten oder Schmelzen mit Soda und Schwefel zu empfehlen.

Die Reinigung vom Nickel geschieht am besten durch salpetrigsaures Kali. Zur Darstellung von geschmolzenem Kobaltmetall wird der gelbe Niederschlag in möglichst wenig Salzsäure gelöst, die Lösung mit essigsaurem Natron vermischt und das Kobalt durch eine heiss gesättigte Lösung von Oxalsäure als blass rosenrothes Oxydulsalz gefällt. Auch kann das gelbe Salz unmittelbar durch Kochen mit Oxalsäure in oxalsaures verwandelt werden. Nach dem Auswaschen und Trocknen wird es in einem unglasirten Porzellantiegel, der in einem hessischen steht, fest eingedrückt, beide Tiegel bedeckt und verklebt, und einem starken Gebläse- oder Windofen-Feuer ausgesetzt.

Auch kann man das Kobalt dadurch vom Nickel befreien, dass man die concentrirte Lösung der Chlorüre mit Salmiak und darauf mit einem Überschuss von kaustischem Ammoniak versetzt und die braune Lösung in einem flachen Gefässe so lange an der Luft stehen lässt, bis sie schön purpurroth geworden ist. Wird sie nun mit Salzsäure übersättigt, wobei sie ihre Farbe nicht ändern darf, und erhitzt, so schlägt sich das meiste Kobalt als ein carmoisinrothes Krystallpulver nieder, welches nach der Formel $5NH^3 + Co^2Cl^3$ zusammengesetzt ist. Durch Auflösen in siedender verdünnter Salzsäure kann die Verbindung in dunkelrothen Quadratoctaëdern krystallisirt erhalten werden. Beim Erhitzen für sich hinterlässt sie blaues Kobaltchlorür, beim Erhitzen in Wasserstoffgas metallisches Kobalt.

*) Arsenikkobalt mit kleinen Mengen von Nickel, Eisen und Kupfer.

67. Kobaltglanz,

$CoS^2 + CoAs$.

1. Man zersetzt das fein geriebene Mineral durch Erwärmen in einem Strom von trocknem Chlorgas, wie bei der Analyse der Fahlerze, wodurch der Kobaltgehalt als Chlorür zurückbleibt, während man Arsenik und Schwefel in dem verschlagenen Wasser als Säuren aufgelöst erhält. Das Kobaltchlorür kann nun unmittelbar in demselben Rohr durch Erhitzen in Wasserstoffgas zu Metall reducirt und gewogen werden, wenn man die Bestimmung des kleinen Eisengehaltes vernachlässigen will, oder es wird in salzsäurehaltigem Wasser aufgelöst und die Lösung siedend heiss durch kaustisches Kali gefällt. Der im Kobaltoxyd enthaltene kleine Eisen- und Nickelgehalt wird wie in Nr. 66 bestimmt.

Die Schwefelsäure wird durch Chlorbarium und der überschüssige Baryt durch Schwefelsäure gefällt. Die abfiltrirte Lösung wird durch Abdampfen concentrirt und die Arseniksäure dann durch schwefelsaure Magnesia und Ammoniak gefällt, wie in Nr. 65.

2. Man löst das Mineral in concentrirter Salzsäure unter allmäligem Zusatz von Salpetersäure, bis es vollständig aufgelöst oder der ungelöst gebliebene Schwefel rein gelb zurückgeblieben ist. Er wird auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt, bei 100° getrocknet und gewogen.

Aus der Lösung wird die gebildete Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt und die im Niederschlage gefundene Schwefelmenge zu der des anderen addirt.

Aus der Lösung wird der überschüssige Baryt durch Schwefelsäure gefällt.

Die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit schwefliger Säure gesättigt, 24 Stunden lang damit stehen gelassen, dann bis zur vollständigen Austreibung der überschüssigen schwefligen Säure zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten bis zu ungefähr 50° Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet.

Damit gesättigt wird sie 24 Stunden lang stehen gelassen, der Schwefelwasserstoff in gelinder Wärme abgedunstet und das Schwefelarsenik auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt und bei 100° getrocknet. Es wird dann wie in Nr. 52 behandelt.

Die abfiltrirte Kobaltlösung wird durch Abdampfen concentrirt und dabei zur höheren Oxydation des Eisens mit etwas chlorsaurem Kali versetzt, mit kohlensaurem Natron genau neutralisirt, mit essigsaurem Natron versetzt und zum Sieden erhitzt, wodurch das Eisen frei von Kobalt gefällt wird *).

Aus der abfiltrirten Lösung wird das Kobaltoxydul siedendheiss durch kaustisches Natron gefällt, mit heissem Wasser gewaschen, geglüht und bei möglichst starker Hitze in einem Strom von Wasserstoffgas reducirt. Nach dem Wägen und Benetzen mit Wasser darf das Metall nicht alkalisch reagiren. Ein Nickelgehalt wird darin wie in Nr. 65 bestimmt.

3. Man schmilzt das Mineral, wie bei der Analyse des Arseniknickels, mit kohlensaurem Natron und Salpeter, weicht die Masse in warmem Wasser auf und filtrirt das schwarze Kobaltoxyd ab. Die Lösung wird mit Salzsäure schwach übersättigt und die Schwefelsäure durch Chlorbarium ausgefällt. Nach Ausfällung des überschüssigen Baryts durch Schwefelsäure wird die Lösung durch Abdampfen concentrirt, mit Salmiak und schwefelsaurer Magnesia versetzt und die Arseniksäure durch Ammoniak gefällt.

Das Kobaltoxyd wird getrocknet, das Filtrum verbrannt, die Asche zum Oxyd gefügt und dieses in concentrirter Salzsäure gelöst. Aus der verdünnten und mit kohlensaurem Natron genau neutralisirten Lösung wird das Eisenoxyd durch bernsteinsaures Natron gefällt und Kobalt und Nickel wie oben getrennt.

---

*) Das aus einer Nickellösung so gefällte Eisenoxyd enthält stets Nickel.

Die Fällung des Eisenoxyds mit kohlensaurem Baryt ist hier nicht anwendbar, weil zugleich etwas Kobaltoxyd mitfällt.

Die Fällung mit überschüssigem Ammoniak ist ebenfalls nicht ganz genau, weil mit dem Eisenoxyd etwas Kobaltoxyd verbunden bleibt.

Approximativ lassen sich beide Oxyde auch dadurch trennen, dass man die Lösung mit Ammoniak neutralisirt, die Metalle durch Schwefelammonium fällt und darauf einen kleinen Überschuss von verdünnter Salzsäure zumischt, welche das Schwefeleisen auflöst, das Schwefelkobalt und Schwefelnickel ungelöst lässt.

Oder man fällt die Oxyde mit kaustischem Kali, wäscht den Niederschlag aus, nimmt ihn vom Filtrum, spritzt dieses rein und vermischt dann die Masse mit einem kleinen Überschuss von zerriebener Oxalsäure, wodurch das Kobaltoxyd in rosenrothes, unlösliches oxalsaures Salz verwandelt, das Eisenoxyd aufgelöst wird. Nach 24 Stunden filtrirt man ersteres auf einem gewogenen Filtrum ab, wäscht es mit kaltem Wasser aus, trocknet es bei 100° und erhitzt dann einen abgewogenen Theil davon in einer unten zugeschmolzenen, am anderen Ende zu einer Spitze ausgezogenen Glasröhre bis zum Glühen, wodurch es zu Metall reducirt wird. Noch während des Glühens wird die Spitze mit der Löthrohrflamme zugeschmolzen und die Röhre dann gewogen.

---

68. Mangan und Kobalt oder Nickel*).

Zur bloss approximativen Trennung fällt man die Oxyde heiss durch kohlensaures Natron, löst den Niederschlag in

*) Die Kobaltschwärze (Erdkobalt) ist eine solche Verbindung von Kobaltoxydul mit Mangansuperoxyd. Auch enthält fast aller Braunstein kleine Mengen von Kobalt, zu dessen Auffindung man die Rückstände von der Chlorbereitung anwenden kann.

überschüssiger Essigsäure und fällt aus dieser Lösung das Kobalt oder Nickel durch Schwefelwasserstoffgas, wobei das Mangan aufgelöst bleibt. Auch kann man die Lösung der Chlorüre oder der schwefelsauren Salze mit essigsaurem Natron vermischen und dann Nickel oder Kobalt durch Schwefelwasserstoffgas fällen.

Oder man versetzt die Lösung mit viel Salmiak, übersättigt sie dann mit Ammoniak und fällt das Mangan durch phosphorsaures Natron. Nach dem Glühen ist der Niederschlag $\dot{Mn}^2\dddot{P}$.

Eine schärfere, jedoch auch nicht ganz genaue Trennung bewirkt man auf die Weise, dass man die Lösung der Chlorüre mit Ammoniak neutralisirt, darauf die Metalle durch Schwefelammonium fällt und nun die Flüssigkeit mit einem Überschuss von sehr verdünnter Salzsäure versetzt, wodurch das Schwefelmangan sehr leicht aufgelöst wird, Schwefelnickel oder Kobalt aber ungelöst beiben.

Ganz genau ist die Trennung, wenn man hierbei die in hoher Temperatur gebildeten Schwefelmetalle anwendet. Man fällt die Oxyde bei Siedhitze durch kohlensaures oder kaustisches Natron, glüht und wägt den Niederschlag und erhitzt ihn auf einem Porzellanschiffchen in einem Rohr von Porzellan oder Glas in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas bis zum schwachen Rothglühen. Nach dem Erkalten wird das Schiffchen in sehr verdünnte Salzsäure gestellt, welche allein das Mangan auflöst und die Sulfurete von Kobalt oder Nickel ungelöst lässt. — Die Verwandlung der Oxyde in Schwefelmetalle könnte man auch durch Schmelzen mit der 3fachen Menge kohlensauren Natrons und eben so viel Schwefel in einem Porzellantiegel bewirken, worauf die Masse mit verdünnter Salzsäure behandelt wird.

Oder man fällt aus der concentrirten Lösung der drei Metalle das Kobalt durch salpetrigsaures Kali, indem man wie pag. 81 verfährt. Die abfiltrirte Lösung wird mit essigsaurem Natron versetzt und Chlorgas eingeleitet, wodurch

alles Mangan als Superoxyd gefällt wird. Nickel und Eisen werden auf diese Weise nicht gefällt (Kobalt würde gefäll werden).

---

69. Meteoreisen.

Eisen meteorischen Ursprungs ist an folgenden Eigenthümlichkeiten zu erkennen:

1. Manches Meteoreisen enthält Olivin, sehr vieles enthält tombackfarbenes Schwefeleisen eingeschlossen.

2. In gewissen Arten bemerkt man, besonders in der oxydirten Oberfläche, metallisch glänzende, gelbliche biegsame Blättchen von Phosphornickeleisen (Schreibersit).

3. Manche Arten sind passiv, d. h. sie reduciren kein Kupfer aus einer Lösung von neutralem schwefelsaurem Kupferoxyd.

4. Wird eine eben gefeilte, geschliffene und polirte Fläche 5—10 Minuten lang in verdünnte Salpetersäure getaucht, so kommen bei den meisten Arten eigenthümliche, krystallinische, oft sehr regelmässige Zeichnungen (die Widmannstätten'schen Figuren) oder mikroskopische parallele Linien oder glänzende Punkte zum Vorschein, die der Fläche in einer gewissen Richtung einen eigenthümlichen Schimmer ertheilen.

5. Alles Meteoreisen hinterlässt bei der Auflösung in Salzsäure, wobei sich öfters von eingemengtem Schwefeleisen mehr oder weniger Schwefelwasserstoff entwickelt, einen schwarzen, pulverigen Rückstand. Nach dem Auswaschen und Trocknen bei 50 bis 100facher Vergrösserung betrachtet, erkennt man darin mehrentheils metallglänzende, krystallinische Theilchen und häufig auch scharf ausgebildete, metallglänzende magnetische Prismen von Phosphoreisen, Phosphornickeleisen, zuweilen auch Chromeisen und Graphit; ausserdem durchsichtige, theils farblose, theils farbige Körnchen von Quarz, Olivin und anderen Mineralien.

6. Als charakteristische Bestandtheile enthält jedes unzweifelhaft echte Meteoreisen Nickel, Kobalt und Phosphornickeleisen. Der Nickelgehalt variirt zwischen 2 und 20 Procent, der Kobaltgehalt beträgt selten 1 Procent, meist weniger, der unlösliche Rückstand gewöhnlich ungefähr 3 Procent.

Zur Auffindung des Nickels sättigt man zuerst die Auflösung in Salzsäure mit Schwefelwasserstoffgas, um eine zuweilen vorkommende Spur von Kupfer und Zinn zu fällen. Dann verwandelt man das Eisenchlorür in Chlorid, dadurch dass man in die nahe zum Sieden erhitzte Lösung kleine Mengen chlorsaures Kali einträgt. Hierauf versetzt man die Lösung mit einem Überschuss von Ammoniak, wodurch alles Eisenoxyd gefällt wird und das meiste Nickel aufgelöst bleibt. Bei einem etwas grösseren Nickelgehalt ist die abfiltrirte Flüssigkeit mehr oder weniger blau. Schwefelammonium fällt daraus schwarzes Schwefelnickel. Oder man neutralisirt die Lösung mit kohlensaurem Natron, vermischt sie mit essigsaurem Natron und kocht, wodurch das Eisen mit nur Spuren von Nickel gefällt wird, Nickel und Kobalt aufgelöst bleiben.

Um in dem abfiltrirten Eisenoxyd die darin enthaltene Phosphorsäure nachzuweisen, glüht man es nach dem Trocknen mit dem gleichen Gewicht kohlensauren Kali-Natrons und zieht das phosphorsaure Alkali mit Wasser aus. Aus der mit Säure übersättigten Lösung wird die Phosphorsäure durch Ammoniak und schwefelsaure Magnesia gefällt.

Um in dem in Salzsäure unlöslichen schwarzen Rückstand von Meteoreisen, den Phosphorgehalt aufzufinden, vermischt man ihn, fein zerrieben, mit ungefähr dem halben Gewicht Salpeters und darauf mit dem gleichen Gewicht kohlensauren Natrons und glüht, worauf man die Masse mit Wasser auszieht und wie oben verfährt. Der davon bleibende oxydirte Rückstand wird in Salzsäure gelöst und das Nickel darin wie oben aufgesucht.

Bei der quantitativen Analyse scheidet man das Eisen

vom Nickel und Kobalt entweder durch bernsteinsaures Ammoniak oder durch kohlensauren Baryt, siehe Nr. 25. In beiden Niederschlägen ist dann Phosphorsäure enthalten. Kobalt und Nickel werden durch Cyankalium wie in Nr. 65 getrennt.

---

70. Die Platinmetalle.

1. *Platin.* Nur in der Flamme des Knallgasgebläses schmelzbar. Spec. Gewicht des geschmolzenen = 21,15. Frei von Iridium sehr weich und geschmeidig. In Königswasser löslich. Die rothgelbe Lösung gibt mit Ammonium- und Kaliumsalzen krystallinische, citrongelbe Niederschläge von $NH^4Cl + PtCl^2$ und $KCl + PtCl^2$. Ersteres Salz hinterlässt beim Glühen grauen Platinschwamm, letzteres beim Schmelzen mit Kochsalz krystallisirtes Platin.

2. *Palladium.* Nur vermittelst des Knallgasgebläses schmelzbar, aber viel leichter als Platin. Spec. Gewicht des geschmolzenen = 11,4. Sehr geschmeidig, läuft beim Glühen an der Luft stahlfarben an, beschlägt sich in der Spiritusflamme mit Russ. In Salpetersäure löslich, leichter in Königswasser. Die durch Abdampfen concentrirte dunkelbraune Lösung enthält das zerfliessliche Chlorür, $PdCl$. Mit Ammoniak gibt sie einen fleischrothen, krystallischen Niederschlag von $PdCl + NH^3$, in überschüssigem warmen Ammoniak ohne Farbe löslich. Aus dieser Lösung fällt Salzsäure citrongelbes, krystallinisches Palladaminchlorür, $(N.PdH^3)Cl$, welches beim Glühen graues Metall hinterlässt. Wird die Lösung des Palladiums in Königswasser, $PdCl^2$, mit $1\frac{1}{2}$mal so viel Chlorkalium versetzt, als das Metall wog, und zur Trockne verdunstet, so entsteht dunkelrothes, krystallinisches $PdCl^2 + KCl$, in Wasser kaum löslich, in Weingeist unlöslich, — ein Mittel, um aus käuflichem Palladium Eisen und Kupfer zu entfernen. — Aus der heissen Chlorürlösung

fällt Jodkalium schwarzes Palladiumjodür, Cyanquecksilber gelblichweisses Palladiumcyanür.

3. *Iridium*. Viel schwerer schmelzbar als Platin. Spec. Gewicht = 21,15, wenig geschmeidig. Unlöslich selbst in Königswasser. Nur das schwammförmige, platinhaltige in kleiner Menge darin löslich. Es ist am leichtesten dadurch in Verbindungszustand zu bringen, dass man es als feines Pulver mit dem gleichen Gewicht Chlornatrium innig vermischt und in einem Strom von Chlorgas gelinde glüht. Die dunkelrothbraune Lösung des entstandenen Doppelchlorids gibt mit Ammonium- und mit Kalium-Chlorid einen schwarzen, aus heissen Lösungen aus schwarzen Octaëdern bestehenden Niederschlag von $NH^4Cl + IrCl^2$ oder $KCl + IrCl^2$, der sich wie der entsprechende Platin-Niederschlag verhält. Durch Schmelzen des Metalls mit Salpeter bei starker Glühhitze oder mit Kalihydrat und chlorsaurem Kali wird es in schwarzes, kalihaltiges Sesquioxydul verwandelt. Auch schon beim Glühen an der Luft oxydirt sich das pulverförmige Metall.

4. *Rhodium*. Schwerer schmelzbar als Platin. Spec. Gewicht des geschmolzenen 12,1. Geschmeidig. Als Pulver an der Luft geglüht oxydirt es sich. Selbst in Königswasser unlöslich. Als leicht lösliches Doppelsalz erhält man es, wenn man es in Pulverform mit Chlorkalium oder Chlornatrium schwach in Chlorgas glüht. Beide Doppelsalze ($2KCl + R^2Cl^3$) sind in Wasser mit schön rother Farbe leicht löslich, eben so das Ammoniumsalz. In Alkohol sind sie unlöslich. Sie bilden dunkelrothe Krystalle. Versetzt man ihre Lösung mit Kalihydrat und dann mit etwas Alkohol, so wird das Rhodium als schwarzer Niederschlag gefällt. Schmilzt man das pulverförmige Metall anhaltend mit einem grossen Überschuss von saurem schwefelsaurem Kali, zuletzt bis zur Verflüchtung der freien Säure, so erhält man eine in Wasser lösliche Masse, wird diese Lösung mit Chlorkalium und Salzsäure versetzt und abgedampft, so wird sie rosenroth.

5. *Ruthenium.* Noch schwerer schmelzbar als die vorhergehenden Metalle. Spec. Gewicht = 11,3. Spröde. Durch Glühen des pulverförmigen an der Luft oxydirbar. Mit Kalihydrat und Salpeter oder chlorsaurem Kali geschmolzen, bildet es ruthenigsaures Kali, KO, RuO^3, mit gelber Farbe in Wasser löslich. Mit Salpetersäure neutralisirt, lässt diese Lösung schwarzes Sesquioxydul fällen, leicht reducirbar in Wasserstoffgas. Das Kaliumruthenchlorid, $KCl + RuCl^2$, ist leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Seine rothe Lösung wird nicht durch Kali und Alkohol kalt gefällt. Wird in die Lösung des ruthenigsauren Kalis Chlorgas geleitet, so entsteht flüchtige, gelbe, unter wenig Wasser schmelzbare, stark riechende Ruthensäure, RuO^4, schwer löslich in Wasser, sich rasch schwärzend.

6. *Osmium.* Selbst im stärksten Knallgasgebläse unschmelzbar, aber zu einer blaulichen, metallglänzenden Masse zusammensinternd, von 21,4 spec. Gewicht. In der höchsten Temperatur flüchtig. Von ähnlicher Beschaffenheit erhält man es, wenn man Schwefelosmium, aus der Lösung des osmiumsauren Ammoniaks durch Schwefelwasserstoff siedendheiss gefällt, in einem wohlverschlossenen Kohlentiegel dem heftigsten Coaksfeuer aussetzt. Krystallinisch erhält man es, wenn man pulverförmiges Osmium mit dem 6 bis 8fachen Gewicht Zinn in einem Kohlentiegel zusammenschmilzt, die Masse langsam erkalten lässt und das Zinn dann in Salzsäure auflöst. Als blaulichschwarze, poröse Masse erhält man es, wenn man eine Lösung von osmiumsaurem Kali oder Ammoniak mit Salmiak vermischt, zur Trockne verdunstet und die Masse in einer Retorte bis zur anfangenden Sublimation des Salmiaks erhitzt. Bei Behandlung der Masse mit Wasser bleibt es zurück.

Die kleinste Menge Osmium, auf der Kante eines Platinblechs in den Rand der Spiritusflamme gehalten, macht dieselbe leuchtend und verbreitet den eigenthümlichen Geruch der Osmiumsäure. Osmium, in einem langsamen Strom von Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt zu Osmiumsäure. Sie

entsteht auch durch Oxydation mit Salpetersäure. Sie ist sehr flüchtig, zu farblosen Krystallen sich condensirend, schon unter Wasser schmelzbar, in Wasser löslich, von äusserst heftigem Geruch, Augen und Respirationsorgane heftig angreifend. Mit Wasserstoffgas dampfförmig durch ein glühendes Glasrohr geleitet, wird sie zu einem Spiegel von metallischem Osmium reducirt. Ihre Lösung mit schwefliger Säure vermischt und erwärmt, wird violett. Kali fällt dann ein schwarzes, kalihaltiges Oxyd, leicht reducirbar durch Wasserstoffgas. Mit Kali und mit Ammoniak wird ihre Lösung tief gelb. Das osmiumsaure Kali ist tief gelb, krystallinisch. Wird seine Lösung mit etwas Alkohol vermischt, so scheidet sich zinnoberrothes, krystallinisches osmigsaures Kali ab, Ko,OsO^3. Wird des letzteren Lösung mit Salmiaklösuug versetzt, so fällt ein blassgelbes, krystallinisches Osmiumammoniumsalz nieder, welches beim Glühen in Wasserstoffgas metallisches Osmium hinterlässt.

Die beiden Chlorverbindungen des Osmiums sind flüchtig. Das Chlorür, OsCl, ist grün, das Chlorid, $OsCl^2$, dunkelroth. Das Kaliumchloridsalz, $KCl + OsCl^2$, bildet dunkelbraune Octaëder, mit gelber Farbe in Wasser löslich.

---

71. Platinerz.

(Platin mit kleinen variirenden Mengen von Iridium, Osmium, Osm-Iridium, Palladium, Rhodium, Eisen und Kupfer)

Das in den Handel kommende Platinerz enthält gewöhnlich Sand und Körner oder Blättchen von Osm-Iridium, nicht selten auch Gold. Die Menge des letzteren findet man, indem man 10 Gramm rohes Erz so lange mit nicht zu starkem Königswasser digerirt, bis keine Goldblättchen mehr sichtbar sind. Die Lösung wird vom ungelöst gebliebenen Platin abgegossen, durch Verdampfen von aller Salpetersäure befreit, verdünnt, mit Oxalsäure versetzt und das

Gold durch Erhitzen gefällt. Es wird gewaschen, geglüht und gewogen. — Die Menge des Sandes wird auf folgende Weise bestimmt: Man schmilzt in einem Thontiegel etwas Borax, so dass die Wände damit überzogen werden, legt 8 Gramm reines, zertheiltes Silber hinein, auf dieses 2 Gramm Platinerz, und auf dieses etwa 10 Grm. geschmolznen Borax und erhält die Masse einige Zeit im Fluss bei einer etwas stärkeren Hitze als zum Schmelzen des Silbers erforderlich ist. Nach dem Erkalten wird der Regulus von der Schlacke gereinigt und gewogen. Aller Sand ist von der Schlacke, die Metalle sind vom Silber aufgenommen.

Zur Analyse von ausgesuchten Körnern von eigentlichem Platinerz werden 10 Gramm in einer mit wohl abzukühlender Vorlage versehenen Retorte bei gelinder Siedhitze in einem Gemische von 5 Th. rauchender Salzsäure und 1 Th. rauchender Salpetersäure aufgelöst. Die Säure wird bis zur Syrupconsistenz abdestillirt. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse wird in wenigem Wasser aufgelöst und die Lösung von dem Rückstand vorsichtig klar abgegossen. Auf den Rückstand wird die übergegangene Säure, die Osmiumsäure enthält und von übergespritzten Theilchen der Lösung gelb gefärbt ist, zurückgegossen und noch einmal davon abdestillirt, um Alles, was sich noch auflösen kann, aufzulösen.

Das omiumsäurehaltige Destillat kann mit Ammoniak gesättigt und das Osmium daraus wie pag. 95 abgeschieden werden. Oder man sättigt es mit Kalkhydrat, jedoch nicht ganz, mischt ameisensaures Alkali hinzu und kocht, wodurch das Osmium als blauschwarzes Pulver reducirt wird, das man vor dem Wägen in Wasserstoffgas glüht.

Die Platinlösung wird von dem unlöslichen Rückstand auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt und dieser ausgewaschen. Er besteht aus Irid-Osmium und wird, wie bei diesem angegeben ist, weiter behandelt.

Die Lösung wird zur Trockne verdunstet und die Masse einige Zeit bis 150° erhitzt, um das Iridiumchlorid in

Sesquichlorür zu verwandeln. Man löst sie nun in wenigem salzsäurehaltigen Wasser, vermischt die Lösung mit concentrirter Salmiaklösung, filtrirt den Niederschlag ab und wäscht ihn zuerst mit verdünnter Salmiaklösung, dann mit Weingeist; das getrocknete Doppelsalz wird im Filtrum vorsichtig durch Glühen zersetzt, was durch einige aufgelegte Krystalle von Oxalsäure sehr befördert wird.

Das so erhaltene iridiumhaltige Platin wird gewogen, wieder in schwächerem Königswasser aufgelöst, das zurückbleibende Iridium abfiltrirt, gewaschen und in Wasserstoffgas geglüht.

Die Mutterlauge, aus welcher der Platinsalmiak gefällt wurde, wird mit dem Waschwasser durch Eindampfen concentrirt, mit concentrirter Salpetersäure zur Zerstörung des Salmiaks gekocht und mit Chlorgas gesättigt, bis sie die braunrothe Farbe der Iridiumchlorid-Lösung angenommen hat. Sie wird dann im Wasserbade vollständig zur Trockne verdunstet und die zerriebene Masse mit Alkohol von 80 Procent behandelt, abfiltrirt und so lange mit Alkohol gewaschen, bis dieser farblos abläuft. Die Lösung enthält alles Eisen und Kupfer, die für sich bestimmt werden.

Das unlösliche Salz, welches ausser Osmium und Ruthenium *), alle Platinmetalle enthält, wird mit verdünnter Salmiaklösung so lange gewaschen, bis die anfänglich rothe Lösung farblos abläuft. Diese Lösung enthält alles Rhodium und Palladium. Sie wird eingetrocknet, das Salz im bedeckten Platintiegel vorsichtig geglüht und das Metall in Wasserstoffgas reducirt. Das gewogene Metallgemenge wird mit schwachem Königswasser digerirt, die Lösung, welche alles Palladium mit wenig Rhodium enthält, fast zur Trockne verdunstet, mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt und das Palladium durch eine gesättigte Lösung von Cyanquecksilber gefällt. Der Niederschlag wird nach dem Aus-

*) Dasselbe scheint nur in dem Osm-Iridium enthalten zu sein.

waschen, Trocknen und Glühen in Wasserstoffgas geglüht und als metallisches Palladium gewogen.

Die Lösung, welche das Rhodium enthält, wird mit Natron schwach alkalisch gemacht, zur Trockne verdunstet, die Masse zur Verjagung des Quecksilbers geglüht und mit Wasser behandelt. Das zurückbleibende Rhodiumoxyd wird zu dem bei der Auflösung des Palladiums ungelöst gebliebenen gefügt und in Wasserstoffgas geglüht.

Der das Iridium und Platin enthaltende Theil des in Salmiaklösung ungelöst gebliebenen Salzes wird mit einer allmälig zuzusetzenden schwachen Lösung von Cyankalium digerirt, bis er hell gelbbraun geworden und in ein Doppelsalz von Kalium-Ammonium-Platinchlorid verwandelt ist, welches mit Salmiaklösung ausgewaschen wird. Durch Auflösen in siedendem Wasser ist es in kleinen dunkelgelben Octaëdern krystallisirt zu erhalten. Es wird geglüht, zuletzt mit aufgelegten Krystallen von Oxalsäure, und das Chlorkalium mit Wasser ausgezogen.

Die davon abfiltrirte Lösung, welche das Iridium enthält, wird zur Trockne verdunstet, zur Verflüchtigung des Salmiaks geglüht und zuletzt mit etwas Salpeter geschmolzen. Das bei der Behandlung mit Wasser zurückbleibende alkalihaltige Iridiumsesquioxydul wird nach dem Auswaschen in Wasserstoffgas reducirt und das Alkali durch Wasser ausgezogen.

---

72. Osmium-Iridium.

Es bildet kleine, meist stahlfarbene Plättchen und Körnchen von 18 bis 20 spec. Gewicht und ausserordentlicher Härte. Es ist stets in den von der Auflösung des Platins bleibenden Rückständen enthalten, grossentheils in Form sehr feiner Blättchen. Es ist von verschiedener Zusammensetzung. Ausser den beiden Hauptbestandtheilen enthalten gewisse Arten mehr oder weniger Rhodium und Ruthenium

nebst Spuren von Platin, Kupfer und Eisen. Es ist in Königswasser unlöslich.

Aus gewissen pulverförmigen*) oder aus sehr feinen Blättchen bestehenden Arten lässt sich ein grosser Theil des Osmiums durch Rösten gewinnen, indem man das Erz in einem Porzellanrohr in einem langsam darüber geleiteten Strom von Luft oder Sauerstoffgas zum starken Glühen erhitzt. Das Porzellanrohr mündet in eine gut abzukühlende Vorlage, von der aus die weiter fortgeführte Osmiumsäure in Kalilauge geleitet wird.

Die feinpulverigen Arten können dadurch aufgeschlossen werden, dass man sie mit dem gleichen Gewicht geglühten Kochsalz innig vermischt, und in einen Strom von feuchtem Chlorgas gelinde glüht, indem man so verfährt wie beim Platinrückstand angegeben ist.

Um die grobkörnigen Arten, die kaum im Stahlmörser zu pulverisiren sind, in Pulverform zu bekommen, schmilzt man sie mit dem 6fachen Gewicht reinen Zinks in einem mit Kohlenpulver umgebenen, in einem zweiten stehenden, wohl bedeckten Tiegel zusammen, indem man ihn $1/2$ Stunde lang rothglühend und dann ungefähr 2 Stunden lang weissglühend erhält, bis alles Zink verflüchtigt ist. Das Osm-Iridium bleibt als ein glänzender, leicht zerreiblicher Schwamm zurück.

Vor dem Knallgasgebläse in einer Hitze, bei der zuletzt das zurückbleibende ruthenium- und rhodiumhaltige Iridium schmilzt, lässt sich aus solchem Schwamm alles Osmium verflüchtigen.

Durch Schmelzen mit Kalihydrat und chlorsaurem Kali in einer Silberschale wird das pulverförmige Osm-Iridium

*) Eine Art, ein schweres graues Pulver bildend und wahrscheinlich bei der Auflösung von californischem Waschgold erhalten, enthält noch Gold und viel Chlorsilber, das vor der Verarbeitung mit concentrirtem Ammoniak auszuziehen ist. — Sandhaltige Arten können durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Behandeln der Masse mit Wasser gereinigt werden.

leicht aufgeschlossen. Man erhitzt anfangs vorsichtig wegen des starken Schäumens, zuletzt bis zum Glühen. Die Masse wird mit Wasser behandelt, so dass sie darin ganz zergeht, und in einem hohen schmalen Gefäss verschlossen sich klären gelassen. Die tiefgelbe Lösung von osmiumsaurem und ruthenigsaurem Kali wird vermittelst eines Hebers klar abgelassen und der schwarze Rückstand von rhodiumhaltigem Iridiumoxyd auf gleiche Weise wiederholt mit Wasser behandelt.

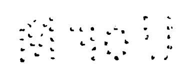
Aus der gelben Lösung wird durch vorsichtiges Neutralisiren mit Salpetersäure das Ruthenium als schwarzes Oxydul gefällt. Es wird in Wasserstoffgas reducirt.

Die osmiumhaltige Lösung wird mit Kali alkalisch gemacht, mit Alkohol versetzt und erhitzt, wodurch das Osmium als schwarzes, kalihaltiges Oxydul gefällt wird. Es wird in Wasserstoffgas geglüht und das Metall dann ausgewaschen.

Das Iridiumoxyd wird durch Erhitzen in Wasserstoffgas reducirt, ausgewaschen, mit dem gleichen Gewicht geglühtem Kochsalz innig vermischt und in Chlorgas so lange gelinde geglüht, bis das Gas im Überschuss unabsorbirt weggeht. Die entstandenen Doppelchloride werden in Wasser gelöst, die Lösung concentrirt und mit einem Überschuss einer heissgesättigten Lösung von Chlorkalium vermischt, wodurch das Iridium als schwarzes, krystallinisches Doppelchlorid gefällt wird. Es wird mit einer gesättigten Lösung von Chlorkalium gewaschen. (Vielleicht enthält es mitgefälltes Rutheniumsalz. Das Metall würde zu dessen Ausziehung mit Kalihydrat und chlorsaurem Kali zu schmelzen sein).

Die Salzlözung, welche das Rhodium und Ruthenium enthält, wird concentrirt, mit ameisensaurem Natron versetzt und gekocht, wodurch allein das Rhodium gefällt wird. Aus der mit Salzsäure sauer gemachten Flüssigkeit kann das Ruthenium durch reines Zink gefällt werden.

Die beste Methode der Analyse des Osm-Iridiums scheint



folgende zu sein: 2 Gramm der Verbindung, als sehr feines Pulver, werden mit 6 Grm. Bariumsuperoxyds und 2 Grm. salpetersauren Baryts*) innig vermischt und in einem gut bedeckten Silbertiegel ungefähr 2 Stunden lang zum Glühen erhitzt. Die nicht geschmolzene Masse wird aus dem Tiegel in eine Porzellanschale gebracht, mit Wasser übergossen, Salzsäure hinzugefügt bis zur Auflösung, etwas Salpetersäure hinzugemischt und so lange in gelindem Sieden erhalten, bis der Geruch nach Osmiumsäure nicht mehr bemerkbar ist**). Man verdunstet hierauf vorsichtig zur Trockne, löst die Masse in heissem Wasser und decanthirt die Lösung von etwa unangegriffenem Osm-Iridium, das man auswäscht, trocknet und dessen Gewicht man vom ursprünglichen abzieht. Aus der Lösung wird der Baryt durch Schwefelsäure gefällt und, nachdem er sich vollkommen abgesetzt und man die klare Flüssigkeit davon abgegossen hat, abfiltrirt.

Zu der gelbrothen Lösung mischt man ungefähr 8 Grm. reinen Salmiak, verdunstet fast zur Trockne, vermischt die Masse mit einer kleinen Menge alkoholhaltiger Salmiaklösung, filtrirt das Iridiumsalz ab, wäscht es zuerst mit Salmiaklösung, dann mit schwachem Weingeist, zuletzt mit Alkohol. Das getrocknete Salz mit dem Filtrum wird in einem bedeckten Platintiegel sehr allmälig und vorsichtig zum Glühen erhitzt, die Filterkohle dann verbrannt und das Metall hierauf wieder vollständig reducirt, indem man, während es glüht, Wasserstoffgas in den Tiegel leitet oder ein Stück kohlensaures Ammoniak hineinhält.

---

*) Beide sind genau abzuwägen, um die zur nachherigen Fällung des Baryts erforderliche Menge von Schwefelsäure im Voraus bestimmen zu können. Der salpetersaure Baryt muss decrepitirt sein.

**) Die Austreibung der Osmiumsäure könnte auch in einer Retorte geschehen und die Osmiumsäure in vorgelegtem Ammoniak aufgefangen werden.

In dem Iridium ist das Ruthenium enthalten. Beide werden, wie oben beschrieben, durch Schmelzen mit Kalihydrat und chlorsaurem Kali getrennt.

Das Rhodium ist in der übrigen Salmiaklösung enthalten. Sie wird mit einem grossen Überschuss von Salpetersäure erhitzt und bis zu einem kleinen Volum verdampft, in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht, zur Trockne verdunstet und das zum Glühen erhitzte Salz durch darauf geleitetes Wasserstoffgas reducirt. Eisen, Kupfer, Baryt und Thonerde (letztere aus dem Superoxyd) werden durch abwechselnde Behandlung mit Salzsäure und Salpetersäure entfernt.

---

73. Platinrückstand.

Es giebt zwei Arten davon. Die Art A. ist der bei der Auflösung der Platinerze im Grossen unlöslich bleibende Rückstand; die Art B. wird durch Fällung der bei der Platingewinnung bleibenden letzten Mutterlaugen durch hineingestelltes Eisen erhalten.

Rückstand A. Besteht aus Körnchen und Blättchen von Osm-Iridium, pulverförmigem Iridium mit sehr kleinen Mengen von Palladium, Rhodium und Platin, gemengt mit Titan- und Chromeisenstein und Sand. Die letzteren drei machen in gewissen Sorten 70 bis 80 Procent aus. Zuweilen enthält er auch Spuren von Gold und Chlorsilber. Zur Ausziehung der edlen Metalle hat man verschiedene Methoden. Die grobkörnigen Arten werden zuvor möglichst fein gestossen und zerrieben und dadurch die Körner der Eisenerze pulverisirt, worauf man mit Wasser schlämmt, wodurch das meiste Osm-Iridium in grösseren Körnchen und Blättchen isolirt erhalten werden kann.

1. Dasabgeschlämmte schwarze Pulver wird mit ungefähr dem gleichen Volumen zerknistertem und fein geriebe-

nem Kochsalz innig vermengt und dieses Gemenge in einer Porzellan- oder Glasröhre in einem langsam darüber geleiteten Strom von ungetrocknetem Chlorgas so lange gelinde geglüht, bis letzteres unabsorbirt hindurchzugehen anfängt.

Das andere Ende des Rohrs mündet in eine, wohl abzukühlende tubulirte Vorlage, aus deren Tubulus eine Gasröhre das überschüssige Chlorgas in Kalkmilch führt.

Hierbei entsteht Iridium-Natrium-Chlorid und Osmium-Natrium-Chlorid. Letzteres wird durch die Feuchtigkeit des Chlorgases grossentheils zersetzt und die daraus entstehende Osmiumsäure sublimirt sich in der Vorlage, zum Theil wird sie in das Kalkhydrat geführt.

Der Rückstand im Rohr wird nach dem Erkalten in wenigem Wasser aufgeweicht und zuletzt mit heissem Wasser ausgewaschen.

Die von dem Eisenerz abfiltrirte, dunkel rothgelbe Iridium-Lösung wird mit concentrirter Salpetersäure vermischt und destillirt, wobei noch Osmiumsäure in Wasser gelöst übergeht. Nachdem sie auf diese Weise zugleich sehr stark concentrirt worden ist, wird sie noch heiss mit einer gesättigten Lösung von Chlorkalium vermischt, wodurch ein grosser Theil des Iridiums beim Erkalten sich als krystallinisches schwarzes Kalium-Iridiumchlorid ausscheidet, welches abfiltrirt und mit Chlorkaliumlösung gewaschen wird.

Die übrige Lösung wird mit krystallisirtem kohlensaurem Natron im Überschuss versetzt, zur Trockne verdunstet, die Masse in einem Tiegel schwach geglüht und nach dem Erkalten mit heissem Wasser ausgewaschen, welches gewöhnlich durch chromsaures Alkali gelb gefärbt abläuft.

Das zurückbleibende schwarze Pulver besteht aus einer Verbindung von Iridiumsesquioxydul mit Natron, verunreinigt durch Eisenoxyd. Es wird durch gelindes Erhitzen in einem Strom von Wasserstoffgas reducirt. Wasser zieht dann kaustisches Natron aus und durch Digestion mit concentrirter Salzsäure entfernt man das Eisen. Digerirt man es darauf mit sehr verdünntem Königswasser, so zieht

dieses gewöhnlich noch etwas Platin aus, fällbar durch Salmiak.

Statt mit Chlorkalium kann man aus der ersten Lösung das Iridium auch durch Salmiak ausfällen. Wird das schwarze, mit Salmiaklösung gewaschene Ammonium-Iridiumchlorid mit einer Lösung von Cyankalium digerirt, so löst es sich, wenn es frei von Platin ist, als Chlorürsalz auf. Enthält es Platin, so bleibt ein hellbrauner Rückstand ungelöst, löslich in heissem Wasser, woraus er in dunkelgelben Octaëdern krystallisirt. Es besteht dieses Salz aus $(NH^4,K)Cl + PtCl^2$.

Oder man schmilzt das Ammonium- oder Kalium-Iridiumchlorid in einem Porzellantiegel mit dem $1\,^1/_2$fachen Gewicht Cyankalium zusammen, löst die Masse in wenigem Wasser, filtrirt, versetzt sie, zur Zerstörung des freien Cyankaliums, mit überschüssiger Essigsäure, erhitzt zum Sieden, (wodurch rothes Rhodiumsesquicyanür gefällt werden könnte) und fällt die Platinmetalle durch schwefelsaures Kupferoxyd. Der aus Kupfer-Platin- und Kupfer-Iridium-Cyanür bestehende violette Niederschlag wird mit heissem Wasser gewaschen und dann mit kaustischem Baryt gekocht. Das in heissem Wasser leicht, in kaltem wenig lösliche gelbe Bariumplatincyanür ist leicht von dem farblosen, viel löslicheren Iridiumsalz durch Krystallisation zu trennen.

Das durch Wasserstoffgas reducirte, vom Eisen befreite Iridium kann noch Ruthenium und namentlich Rhodium enthalten. Zur Ausziehung des ersteren wird es mit Kalihydrat und chlorsaurem Kali, zur Ausziehung des letzteren nachher mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen (siehe p. 93).

Das zurückbleibende Iridiumsesquioxydul oder das durch Glühen des Ammoniumdoppelchlorids erhaltene Metall kann durch sehr starkes Pressen und Erhitzen bis zum starken Weissglühen einigermassen in zusammenhängendem Zustand erhalten und dann vor dem Knallgasgebläse in einem Tiegel von gebranntem Kalk geschmolzen werden.

Aus der Osmiumsäure kann das Metall auf einem der S. 94 u. 95 angegebenen Wege reducirt erhalten werden.

Der einmal so behandelte Platinrückstand ist in der Regel noch nicht erschöpft, er muss wiederholt derselben Operation unterworfen werden.

2. Man entfernt zuerst die den Platinmetallen beigemengten Mineralien durch Schmelzung des Rückstandes mit einem Fluss und Blei, welches letztere die edlen Metalle aufnimmt. Man mengt den Platinrückstand (höchstens 300 bis 400 Gramm auf einmal) mit dem gleichen Gewicht granulirtem Blei und dem $1\frac{1}{2}$fachen Gewicht Bleiglätte und schmilzt die Masse in einem Thontiegel mit dickem Boden zusammen, bis sie eben dünn fliesst. Nachdem man sie zur Vereinigung der Metalltheilchen mit einem Pfeifenstiel umgerührt hat, nimmt man den Tiegel aus dem Feuer (bevor er von dem Bleioxyd durchbohrt wird), stösst ihn einige Mal gelinde auf und lässt ihn erkalten. Der unter der Schlacke angesammelte Bleiregulus wird von dieser sorgfältig gereinigt und in mässig starker, heisser Salpetersäure aufgelöst, wobei die Platinmetalle als schwarzes Pulver und als Körnchen und Blättchen zurückbleiben. Sie werden dann wie oben behandelt.

Aus der Bleilösung, welche Palladium enthalten kann, wird das Blei durch Schwefelsäure ausgefällt. Sie wird dann zur Trockne verdunstet, die Masse wieder in wenigem Wasser gelöst und das Palladium durch Cyanquecksilber gefällt.

Ein anderes gutes, den Tiegel weniger angreifendes Flussmittel für dieses Reinigungsverfahren ist ein Gemenge von Flussspath und wasserfreiem Gyps zu gleichen Aequivalentgewichten (1 Th. CaF und 1,7 Th. $\dot{Ca}\,\dddot{S}$). Man nimmt auf 1 Th. Platinrückstand 1 Th. granulirtes Blei und 2 Th. Fluss.

3. Der Platinrückstand wird mit dem gleichen Gewicht Kalihydrat und dem doppelten Salpeter in einem eisernen Tiegel, zuletzt bei Glühhitze unter öfterem Umrühren, zu-

sammengeschmolzen. Die Masse wird ausgegossen, grob zerstossen, mit heissem Wasser, dem $^1/_{10}$ Alkohol zugemischt ist, übergossen und so lange damit gekocht, bis sie ganz zergangen ist. Hierbei wird das osmiumsaure Kali zu osmiumigsaurem reducirt, das ruthenigsaure Kali vollständig zersetzt unter Abscheidung von schwarzem Ruthenoxyd. Aller abschlämmbare schwarze Rückstand wird mit der Flüssigkeit von den gröberen, schweren, unangegriffenen Körnern und Blättchen abgegossen, die zum zweiten und dritten Mal mit Kali und Salpeter geschmolzen werden, bis zuletzt nur Eisenoxyd bleibt.

Die geklärte alkalische Lösung von osmiumigsaurem Kali wird vermittelst eines Hebers von dem schwarzen Absatz abgelassen und dieser wiederholt mit alkoholhaltigem heissem Wasser gewaschen. Die schwarze Masse, die noch viel Osmium enthält, wird in eine tubulirte, mit Eingussrohr versehene Retorte gefüllt und an diese eine Vorlage gefügt, die, bei grösseren Massen, durch weite Röhren mit einigen Woulfschen Flaschen verbunden ist, gefüllt mit einer mit Alkohol vermischten Kalilösung. Durch das Eingussrohr wird dann allmälig concentrirte Salzsäure zugegossen und, wenn die erste heftige Reaction nachgelassen hat, die Destillation mit Hülfe von Wärme fortgesetzt, so lange als noch Osmiumsäure übergeht. Sie wird dann, unter sorgfältiger Vermeidung der sehr schädlichen Wirkung ihres Dampfes auf Respirationsorgane und Augen, in der vorgeschlagenen Kalilösung aufgelöst, die Flüssigkeit zu der nach dem Schmelzen des Erzes mit Kalihydrat und Salpeter erhaltenen alkalischen Lösung gegeben und das Ganze bis zur Krystallisation des rothen osmiumigsauren Kali's abgedampft. Aus der Mutterlauge kann der Rest des Osmiums durch Salmiak gefällt werden, p. 95.

Die dunkel braunrothe Lösung in der Retorte wird zur Trockne verdunstet, die Masse wieder in heissem Wasser gelöst und die Lösung mit einer heiss gesättigten Lösung von Chlorkalium in grossem Überschuss vermischt. Hier-

durch werden Iridium, Platin, Rhodium und Ruthenium als Doppelsalze, unlöslich in der Salzlösung, gefällt und mit gesättigter Chlorkaliumlösung gewaschen, während Eisen und Palladium aufgelöst bleiben.

Rückstand B. Er ist braunschwarz, erdig, abfärbend, und ist besonders reich an Rhodium, enthält aber viel Kieselerde, Thonerde, Gyps, Eisen etc. Zur Entfernung dieser Verunreinigungen kann er mit Blei und Bleiglätte, oder auch mit dem mehrfachen Gewicht kohlensauren Natrons geschmolzen werden. In letzterem Falle wird die Masse zuerst mit heissem Wasser ausgelaugt, dann mit Salzsäure behandelt, worauf wie bei den anderen Rückständen verfahren wird.

---

74. Tellur.

Das Siebenbürgen'sche gepochte Tellurerz (Schlich) enthält Schrifttellur und Blättertellur, d. h. Tellurgold, Tellursilber, Tellurblei und Schwefeltellur, gemengt mit verschiedenen anderen Mineralien.

Zur Entfernung eines grossen Theiles der Gangart übergiesst man das fein geriebene Erz mit verdünnter Salzsäure, mit der man es, unter öfterem Umrühren, so lange in Berührung lässt, bis keine Kohlensäure mehr entwickelt wird. Es wird darauf ausgewaschen und getrocknet. Zur Ausziehung des Tellurs und gleichzeitigen Gewinnung der edlen Metalle kann man auf verschiedene Weise verfahren.

1. Man löst das Erz in Königswasser auf, jedoch mit der Vorsicht, dass man die Salpetersäure nur allmälig und nur in solcher Menge zumischt, dass sie alle zerstört wird. Nachdem die Masse vollkommen weiss geworden und alle Salpetersäure durch Erhitzen ausgetrieben ist, fügt man, um sicher alles Blei zu fällen und alles tellurigsaure Bleioxyd zu zersetzen, noch etwas Schwefelsäure, und um die Fällung von telluriger Säure zu verhüten, etwas Weinsäure

und darauf ungefähr das doppelte Volum Wasser hinzu. Nach dem völligen Erkalten filtrirt man und wäscht den Rückstand aus. Er besteht aus Quarz, Schwerspath, schwefelsaurem Bleioxyd und einer kleinen Menge Chlorsilber, das man mit Ammoniak ausziehen kann.

Aus der Lösung wird das Gold durch eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul gefällt. Nachdem es sich abgesetzt hat, wird es gewaschen und geglüht.

Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Eindampfen in einem Kolben bedeutend concentrirt und nach dem Erkalten eine Lösung von schwefligsaurem Alkali zugemischt. Hierdurch wird das Tellur als graues Pulver gefällt. Erst nach 12—24 Stunden filtrirt man es ab und wäscht es zuerst mit verdünnter schwefliger Säure, zuletzt mit Wasser aus. Immer muss die Lösung des Tellurs zur vollständigen Ausfällung durch Salzsäure stark sauer sein.

Auch kann man Gold und Tellur zusammen durch schwefligsaures Alkali fällen und letzteres dann durch Salpetersäure aus dem Gold ausziehen.

Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird von Neuem stark eingekocht und von Neuem mit schwefligsaurem Alkali versetzt, wodurch man gewöhnlich noch etwas Tellur erhält.

2. Der durch Salzsäure von der meisten Gangart befreite Schlich wird mit dem doppelten Gewicht zweifach-schwefelsauren Kali's innig vermischt. Andrerseits bringt man in einem geräumigen hessischen Tiegel ungefähr die 4—6fache Menge zweifach-schwefelsaures Kali bei schwacher Glühhitze in Fluss. In dieses trägt man dann allmälig in kleinen Antheilen das obige Gemenge ein, indem man jedesmal abwartet, bis das hohe Aufschäumen der Masse vorüber ist. Wenn dieses aufgehört hat und eine herausgenommene Probe ganz weiss erscheint, wird die geschmolzene Masse von dem auf dem Boden angesammelten zusammengesinterten Gold abgegossen. Der Rest des Salzes wird dann aus dem Tiegel mit heissem schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und das Gold gesammelt.

Die ausgegossene Salzmasse wird in diesem Wasser mit Zusatz von noch etwas Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung vom schwefelsauren Bleioxyd etc. abfiltrirt und daraus das Silber durch Salzsäure gefällt.

Aus der abfiltrirten, bedeutend eingekochten Lösung wird dann das Tellur durch schweflige Säure gefällt.

Das so erhaltene Tellur ist noch nicht ganz rein. Zur Reinigung wird es bei gutem Feuer aus einer Porzellanretorte oder in einem Rohr von Porzellan oder schwer schmelzbarem Glas in einem darüber geleiteten Strom von Wasserstoffgas destillirt. Die Spuren von Blei und Kupfer bleiben als Tellurmetalle zurück und ein kleiner Selengehalt wird durch das Gas weggeführt. Selenhaltiges Tellur lässt sich dadurch, dass man es in Wasserstoffgas geschmolzen erhält, vollkommen vom Selen befreien. Hat man beide in Lösung, so fällt man sie durch schweflige Säure und zieht dann das Selen mit einer Lösung von Cyankalium aus, worin das Tellur unlöslich ist. Durch Säuren wird das Selen aus dieser Lösung gefällt.

Pulverförmiges Tellur lässt sich unter einer Decke eines Gemisches von 9 Th. KCl und 7 Th. NaCl leicht zu einem Regulus zusammenschmelzen.

Genau quantitativ werden reines Schrift- und Blätter-Tellur am besten durch Chlorgas wie die Fahlerze analysirt. Das Tellur wird dabei als Chlortellur verflüchtigt, erfordert aber, weil es sehr voluminös ist, eine etwas weite Röhre.

Aus dem Tellurwismuth (Tetradymit) von Schemnitz in Ungarn erhält man das Tellur am besten auf die Weise, dass man das feingeriebene Erz mit dem dreifachen Gewicht geglühten Weinsteins innig vermischt und in einem verklebten Tiegel 1 Stunde lang einer mässigen Rothglühhitze aussetzt. Hierbei wird alles Tellur in Tellurkalium verwandelt und das Wismuth abgeschieden. Die erkaltete Masse wird zerrieben, in ein Filtrum gegeben und mit ausgekochtem, luftfreiem, wieder erkaltetem Wasser vollkom-

men ausgewaschen. Die ablaufende dunkelrothe Lösung von Tellurkalium lässt an der Luft bald alles Tellur als graues Pulver fallen. Bei dem Schrift- und Blättertellur ist diese Methode nicht anwendbar. Dagegen ist sie sehr anwendbar zur Darstellung von reinem Tellur aus dem rohen Wiener Tellur, welches durch Kupfer, Eisen, Blei, Antimon und Arsenik sehr verunreinigt ist. Man kann dazu auch ein Gemenge von 4 Th. trocknem kohlensaurem Natron und 1 Th. Kohlenpulver nehmen. Auf 1 Th. des fein geriebenen Metalls nimmt man 2 Th. des obigen Gemenges. Auf den Boden des Tiegels legt man grobes Kohlenpulver, und die im Tiegel zusammengedrückte Masse bedeckt man mit grobem Kohlenpulver.

Aus tellurhaltigen Filtern, der obigen Kohle etc. kann man das Tellur mit unterchlorigsaurem Natron ausziehen, das im Ueberschuss anzuwenden ist. Nach längerer Maceration erhitzt man allmälig zum Sieden, zerstört durch Eindampfen mit Salzsäure die Chlorsäure und fällt mit schwefliger Säure.

---

75. Mesotyp*),

$(\dot{Na}\dddot{Si} + \ddot{\bar{Al}}\dddot{Si}) + 2aq.$

Durch Glühen einer abgewogenen Menge des bei 100° getrockneten Minerals bestimmt man die Menge des Wassers.

Das fein geriebene ungeglühte Mineral, bei 100° getrocknet, wird in einer Porzellanschaale mit mäsig starker Salzsäure vermischt und unter beständigem Umrühren damit so lange digerirt, bis die Masse vollständig gelatinirt und alles Mineralpulver aufgelöst ist.

Dieselbe wird alsdann, um die Kieselsäure unlöslich zu

*) Am leichtesten ist der gelbe, der sogen. Natrolith, aus dem Klingstein von Hohentwiel im Högau (Würtemberg) zu erhalten (S. Note zu Nr. 12).

machen, unter öfterem Umrühren bis zur vollständigen Trockne verdunstet, am besten, wenigstens zuletzt, im Wasserbade.

Die zurückbleibende Salzmasse wird mit Salzsäure befeuchtet und nach einiger Zeit mit wenigem heissem Wasser übergossen und die Kieselsäure abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet, vorsichtig geglüht und gewogen.

Aus der abfiltrirten Lösung wird die Thonerde durch Schwefelammonium gefällt und wie in Nr. 16 behandelt.

Enthält der Zeolith Eisenoxyd, so fällt sie durch Schwefeleisen mehr oder weniger schwarz oder grünlichschwarz nieder. Das Eisen wird dann wie in Nr. 21 davon getrennt.

Die von der Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit wird in einer Schaale bis zu einem kleinen Volum und zuletzt in einem gewogenen Platintiegel vorsichtig bis zur Trockne verdunstet. Die Salzmasse wird dann allmälig bis zur Verflüchtigung des Salmiaks, zuletzt, mit aufgelegtem Deckel, bis zum Glühen erhitzt. Der Rückstand ist Chlornatrium.

Die Kieselsäure, die bei der Zersetzung eines Silicats erhalten wird, besonders diejenige, die sich nicht gallertförmig, sondern mehr als Pulver abgeschieden hat, muss stets auf ihre Reinheit geprüft werden, da sie noch andere, unabgeschiedene Bestandtheile des Minerals, namentlich Thonerde, oder auch unzersetztes Mineral enthalten kann.

Reine Kieselsäure muss sich in einer siedenden Lösung von kohlensaurem Natron vollständig auflösen. Ein unlöslicher Rückstand verräth eine fremde Beimischung. Dieser kann abfiltrirt und untersucht werden. Am besten ist es aber solche Kieselsäure mit dem 3fachen Gewicht kohlensauren Kali-Natrons zu schmelzen und wie in Nr. 79 oder 80 zu verfahren.

Reine Kieselsäure, in einer Platinschaale in Flusssäure aufgelöst, verflüchtigt sich beim Abdampfen vollständig. Bleibt ein Rückstand, so wird von Neuem etwas Flusssäure und darauf concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, damit zur

Trockne verdunstet, und die Substanz untersucht. Zuweilen ist sie oder enthält sie Titansäure.

---

76. Lievrit *),

$$\dot{C}a^3\dddot{S}i + 2\dot{F}e^3\dddot{S}i + \dddot{\overline{F}}e^2\dddot{S}i$$

Das fein geriebene Mineral wird in einer Porzellanschale gleichförmig mit Wasser benetzt, dann mit concentrirter Salzsäure und etwas Salpetersäure übergossen und damit bis zur vollständigen Gelatinirung digerirt. Die Masse wird dann im Wasserbade unter häufigem Umrühren vollständig zur Trockne verdunstet.

Die trockne Masse wird mit starker Salzsäure benetzt, darauf in Chlorwasser gelöst, die Kieselsäure abfiltrirt und auf gewöhnliche Weise (Nr. 75) behandelt.

Aus der durch das Waschwasser verdünnten Lösung wird das Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt, dieselbe bis zur Verflüchtigung allen freien Ammoniaks im Sieden erhalten und der Niederschlag abfiltrirt, getrocknet, geglüht und als Eisenoxyd gewogen.

Aus der davon abfiltrirten, durch Eindampfen concentrirten Flüssigkeit wird der Kalk durch oxalsaures Ammoniak gefällt und der Niederschlag wie in Nr. 12 behandelt.

Das Mineral enthält ungefähr 1,5 Proc. Manganoxydul und 0,5 Proc. Thonerde. Beide sind in dem gefällten Eisenoxyd enthalten und müssen daraus wie in Nr. 21 und 25 abgeschieden werden.

Das Mineral enthält ausserdem als unwesentlichen Be-

---

*) Der derbe von Elba ist nicht selten. Kann auch künstlich dargestellt werden durch Zusammenschmelzen von 6 Th. Eisenhammerschlag, 3 Th. feinem weissem Quarzsand und $1\frac{1}{2}$ Th. gebranntem Marmor bei starker Weissglühhitze.

standtheil ungefähr 1,5 Proc. Wasser, dessen Menge durch Glühen in einem bedeckten Tiegel gefunden wird.

Um direct den relativen Gehalt an Eisenoxydul und Eisenoxyd zu bestimmen, wird wie in Nr. 24 verfahren.

---

77. Olivin,

$(\dot{F}e, \dot{M}g)^3 \dddot{S}i.$

Das sehr fein geriebene Mineral wird durch Digestion mit concentrirter Salzsäure zersetzt, die Masse im Wasserbade zur Trockne verdunstet, die trockne Masse mit starker Salzsäure befeuchtet, nach einiger Zeit mit wenigem Wasser vermischt und die Kieselsäure abfiltrirt.

Eine kleine Menge Kupfer und Zinn, die manche Olivine enthalten, wird dadurch entdeckt und abgeschieden, dass man die Lösung mit so viel gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser vermischt, dass sie darnach riecht, und dann eine Zeit lang verschlossen stehen lässt.

Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Eindampfen concentrirt und dabei, zur höheren Oxydation des Eisens, etwas chlorsaures Kali zugesetzt.

Das Eisenoxyd wird mit überschüssigem Ammoniak gefällt und die Flüssigkeit, zur Ausziehung der mitgefällten Magnesia, so lange in gelindem Sieden erhalten, bis alles freie Ammoniak verflüchtigt ist, worauf das Eisenoxyd abfiltrirt wird.

Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält, ausser der Magnesia, eine kleine Menge Manganoxydul und Nickeloxydul, welches letztere nur in dem Olivin des Meteoreisens fehlt. Beide werden mit der pag. 81 erwähnten Vorsicht durch Schwefelammonium ausgefällt und der Niederschlag mit ganz verdünntem Schwefelammonium ausgewaschen. Bei so kleinen Mengen kann dann das Schwefelmangan durch sehr verdünnte Salzsäure, die man durch das Filtrum laufen lässt, vom Schwefelnickel, welches darin so gut wie unlöslich ist, getrennt werden. Die kleine Menge Schwefelnickel kann

durch Glühen an der Luft in Oxydul verwandelt und als solches gewogen werden. Das Mangan wird aus der Lösung im Kochen durch kohlensaures Natron gefällt.

Die vom Schwefelammonium-Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak vermischt und die Magnesia dann durch phosphorsaures Natron gefällt.

---

78. Datolith,

$$3\dot{\mathrm{Ca}}\overline{\dddot{\mathrm{B}}} + \dot{\mathrm{H}}^{3}\dot{\mathrm{Ca}}^{3}\overline{\dddot{\mathrm{Si}}}^{4}.$$

Zur Bestimmung des Wassergehalts wird eine abgewogene Menge bis zum starken Glühen erhitzt.

Wird das fein geriebene, ungeglühte Mineral mit mäsig starker Salzsäure digerirt, so gelatinirt es. Wird die Masse zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt, so scheidet sich beim Erkalten aus der Lösung Borsäure in Krystallen aus.

Das fein geriebene Mineral wird durch Digestion mit Salzsäure zersetzt, die Masse zur Trockne verdunstet, wobei sich ein grosser Theil der Borsäure verflüchtigt, längere Zeit bis 100° erhitzt, der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser erhitzt, die Kieselsäure abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und geglüht.

Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak neutralisirt und der Kalk durch oxalsaures Ammoniak gefällt (Nr. 12).

Auf diese Weise kann die Borsäure nicht direct, sondern nur aus dem Verlust bestimmt werden, weil sich beim Abdampfen ein grosser Theil verflüchtigt. Um sie direct zu bestimmen, zersetzt man das Mineral in einer Retorte mit Vorlage durch Salzsäure, destillirt bis zur Trockne, giesst auf den Rückstand das borsäurehaltige Destillat zurück, digerirt ihn damit und filtrirt die Kieselsäure ab. Aus der abgelaufenen Flüssigkeit wird der Kalk durch oxalsaures Kali gefällt, indem man davon einen zu grossen Ueberschuss vermeidet, und aus der vom oxalsauren Kalk

abfiltrirten und durch Eindampfen concentrirten Flüssigkeit die Borsäure als Fluorborkalium gefällt. Man versetzt sie zu diesem Endzweck in einer Platinschale mit noch etwas Kali und mischt dann Flusssäure in kleinem Ueberschuss hinzu, worauf man zur Trockne verdunstet. Die Masse wird dann, zur Entfernung der anderen Salze mit einer mäsig concentrirten Lösung von essigsaurem Kali zerrührt, damit einige Zeit stehen gelassen, das Fluorborkalium auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt und mit derselben Lösung ausgewaschen. Das essigsaure Kali wird dann durch Waschen mit Weingeist entfernt. Das Borsalz wird bei 100° getrocknet und gewogen.

---

79. Boronatrocalcit*),

$(\dot{N}aB^2 + 2\dot{C}a\ddot{B}^2) + 18aq.$

Nach Bestimmung des Wassers wird das Mineral in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und der Kalk durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Die abfiltrirte Lösung, wird durch Abdampfen concentrirt und daraus die Borsäure wie in Nr. 78, als Fluorborkalium abgeschieden.

Zur Bestimmung des Natrons löst man eine andere Menge auf, fällt, wie oben, aus der Lösung den Kalk durch oxalsaures Ammoniak, verdunstet die abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne, erhitzt zur Verflüchtigung der Ammoniaksalze, digerirt die Masse mit starker Flusssäure, verdunstet zur Trockne, digerirt mit concentrirter Schwefelsäure und dampft diese zuletzt ab, wodurch die Borsäure als Fluorborgas verflüchtigt wird. Das schwefelsaure Natron wird zuletzt geglüht, indem man ein Stück kohlensaures Ammonium in den Tiegel hält.

*) Kommt in grosser Menge aus Bolivien in den Handel für die Borax-Gewinnung.

80. Feldspath,

$$\dot{K}\dddot{Si} + \ddot{Al}\dddot{Si}^{3}.$$

I. Das sehr fein geriebene und geschlämmte Mineral, bei etwa 200° getrocknet, wird in einem geräumigen Platintiegel mit 4 bis 5 Mal so viel kohlensaurem Baryt sehr sorgfältig vermischt, der Tiegel in einen bedeckten Thontiegel gestellt und in einem gut ziehenden Windofen, wenigstens ½ Stunde lang, einer heftigen Weissglühhitze ausgesetzt, sodass man die Masse nachher stark zusammengesintert findet. In kürzerer Zeit und sicherer vollständig findet die Aufschliessung statt, wenn man den Tiegel einem Gebläsefeuer aussetzt, so dass die Masse vollständig schmilzt.

Oder es wird das Mineral in einem Silbertiegel mit dem 4fachen Gewicht Barythydrats, vorher durch Erhitzen vom Krystallwasser befreit, gemengt und bei Glühhitze bis zum Schmelzen erhitzt.

Die Masse wird dann aus dem Tiegel gedrückt, in einer geräumigen Schaale mit Wasser übergossen und nun allmälig Salzsäure in kleinem Überschuss hinzugetropft, bis sie, mit Hülfe gelinder Digestion, unter Abscheidung von gelatinöser Kieselsäure vollständig zersetzt und aufgelöst ist. Die ganze Flüssigkeit wird dann, um die Kieselsäure unlöslich zu machen, zuletzt unter stetem Umrühren und im Wasserbade, bis zur vollständigen Trockne verdunstet.

Die Salzmasse wird hierauf mit Salzsäure benetzt, dann mit der erforderlichen Menge Wassers übergossen, damit digerirt, die Kieselsäure abfiltrirt, gewaschen, vollständig getrocknet, geglüht und im bedeckten Tiegel gewogen.

Aus der Lösung wird der Baryt durch allmäligen und vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, indem man sorgfältig vermeidet, einen grösseren

Überschuss hinzuzufügen. Der schwefelsaure Baryt wird dann abfiltrirt und ausgewaschen (Siehe Nr. 3).

Aus der abfiltrirten, nöthigen Falls durch Abdampfen concentrirten Flüssigkeit wird die Thonerde durch Schwefelammonium gefällt und wie in Nr. 16 behandelt.

Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Trockne verdunstet und die trockne Masse zur Verflüchtigung der Ammoniaksalze geglüht. Diess muss, zur Vermeidung des Spritzens, mit um so grösserer Vorsicht geschehen, je mehr sie, durch unvorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure, gebildetes schwefelsaures Ammoniak enthält. Zuletzt wird, um das saure Alkali-Salz in neutrales zu verwandeln, ein Stück kohlensaures Ammoniak in den bedeckten Tiegel gehalten.

Der Rückstand ist schwefelsaures Kali und wird als solches gewogen. Enthielt das Mineral zugleich Natron, so wird dann wie in Nr. 4 verfahren.

Auch kann man aus der ersten Lösung den meisten Baryt durch allmäligen und vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und den Rest dann, nebst der Thonerde, durch ein Gemische von kohlensaurem und kaustischem Ammoniak, nur in kleinem Überschuss zugemischt, ausfällen. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, die Thonerde (nebst Baryt) durch verdünnte Salzsäure ausgezogen und dann durch frisch bereitetes Schwefelammonium ausgefällt und rasch und möglichst ohne Luftzutritt ausgewaschen.

Die vom Niederschlage mit kohlensaurem Ammoniak abfiltrirte Flüssigkeit, welche das Alkali enthält, wird durch Eindampfen concentrirt, mit Salzsäure gesättigt, zur Trockne verdunstet und die Salzmasse in einem bedeckten Tiegel, zuletzt bis zum Glühen, erhitzt. Der Rückstand ist Chlorkalium (oder Chlornatrium). Er muss mit Schwefelsäure auf Baryt geprüft werden, weil der kohlensaure Baryt nicht absolut unlöslich ist und beim Glühen mit dem Salmiak Chlorbarium gebildet haben könnte.

II. Eine zweite Methode der Aufschliessung ist die durch Flusssäure. Das geschlämmte Mineral wird in einer Platinschaale oder einem geräumigen Platintiegel mit rauchender Flusssäure gleichförmig vermischt und damit bis zur vollständigen Zersetzung digerirt.

Oder es wird, in einer flachen Platinschaale ausgebreitet und mit Wasser befeuchtet, in einem geeigneten verschliessbaren Gefäss von Blei längere Zeit dem Dampf von Flusssäure ausgesetzt, entwickelt aus Flussspathpulver, welches auf dem Boden des Gefässes liegt und mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und gelinde erwärmt wird.

Am leichtesten geschieht die Aufschliessung durch Fluorammonium. 1 Th. Mineral wird mit ungefähr 6 Th. Salz und ein wenig Wasser vermischt, einige Zeit digerirt und die Masse dann zum gelinden Glühen erhitzt.

Hierauf mischt man zu der so zersetzten Masse allmälig und vorsichtig concentrirte reine Schwefelsäure und verdunstet allmählig und vorsichtig zur Trockne. Hierbei wird alles Fluor mit allem Silicium ausgetrieben und man hat, nach Verflüchtigung der überschüssigen Schwefelsäure, alle Basen in schwefelsaure Salze verwandelt.

Die trockne Masse wird mit concentrirter Salzsäure befeuchtet und nach einiger Zeit Wasser hinzugefügt, worin sie sich nun klar auflösen muss, wenn die Zersetzung vollständig gewesen ist.

Aus dieser Auflösung werden dann Thonerde und die Alkalien wie oben geschieden.

Ein häufig vorkommender kleiner Eisengehalt wird bei der Thonerde gesucht.

Bei der Analyse kalkhaltiger Feldspathe (Labrador, Anorthit) wird die Kalkerde, nach Ausfällung der Thonerde, durch oxalsaures Ammoniak gefällt.

Bei der Analyse des Petalits und Spodumens bekommt man zuletzt ein Gemenge von Natronsalz mit Lithionsalz, welches man wie beim Triphyllin trennt.

III. Leicht durch Säuren zersetzbar werden Silicate, wenn man sie mit sehr wenigem (gefälltem) kohlensaurem Kalk im Platintiegel vor dem Gasgeblöse zu einem Glase schmilzt. Bei Feldspathen nimmt man auf 1 Th. Mineral 0,4 Th. kohlensauren Kalk.

Um in durch Säuren nicht zersetzbaren Silicaten leicht den Alkali-Gehalt zu finden, soll man sie mit 5—6 Th. kohlensaurem Kalk und etwa $^3/_4$ Salmiak vermischen und glühen, worauf sich das Alkali durch Wasser ausziehen lasse.

---

81. Augit, Hornblende, Granat, Idokras, Epidot,

Silicate von Ċa, Ṁg, Ḟe, Ṁn und Äl.

Das sehr fein geriebene Mineral muss durch Schmelzen mit der 4fachen Menge kohlensauren Kali-Natrons aufgeschlossen werden.

Die Masse wird in Wasser aufgeweicht, in Salzsäure aufgelöst, die Kieselsäure, wie bei der Feldspath-Analyse, durch Abdampfen unlöslich gemacht, die trockne Masse mit Salzsäure und etwas Salpetersäure erwärmt, verdünnt und die Kieselsäure abfiltrirt.

Die Lösung wird dann mit kohlensaurem Natron neutralisirt, mit essigsaurem Natron versetzt und zum Sieden erhitzt, wodurch Thonerde und Eisenoxyd gefällt werden, die man durch unterschwefligsaures Natron trennt, wie in Nr. 21.

Die davon abfiltrirte Lösung, welche die essigsauren Salze von Kalk, Magnesia und Mangan enthält, wird heiss mit Chlorgas gesättigt und dadurch das Mangan gefällt, welches nach dem Glühen als Oxyd-Oxydul gewogen wird. Hätte sich die Flüssigkeit durch Bildung von Übermangansäure roth gefärbt, so fügt man Ammoniak hinzu und kocht, bis dasselbe verflüchtigt ist.

Aus der abfiltrirten Lösung werden Kalk und Magnesia wie in Nr. 12 gefällt.

Alle diese und ähnliche, durch Salzsäure nicht zersetzbare Mineralien können auch zweckmässigerweise durch Flusssäure aufgeschlossen werden, wobei jedoch die Kieselsäure aus dem Verlust bestimmt werden muss (S. Feldspath).

---

82. Beryll*),

$\ddot{\bar{G}}\,\dddot{Si}^2 + \ddot{Al}\,\dddot{Si}^2$.

Das sehr fein geriebene Mineral, wohl getrocknet, wird in einem Platintiegel mit der 4fachen Gewichtsmenge kohlensauren Kali-Natrons (S. Nr. 10) zusammengeschmolzen, die Masse mit Wasser aufgeweicht, bis zur vollständigen Zersetzung mit überschüssiger Salzsäure digerirt und vollständig zur Trockne verdunstet, um die Kieselsäure unlöslich zu machen. Der Rückstand wird mit Salzsäure befeuchtet und dann mit warmem Wasser übergossen, die Kieselsäure abfiltrirt, die Lösung durch Abdampfen concentrirt und dann ganz allmälig und unter beständigem Umrühren in einen Überschuss einer warmen concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak getropft, wodurch die Thonerde gefällt und die Beryllerde aufgelöst wird. Nachdem der Niederschlag noch längere Zeit mit der Flüssigkeit verschlossen digerirt worden ist, wird diese abfiltrirt, längere Zeit bis zur Verflüchtigung des meisten Ammoniaksalzes gekocht, mit Salzsäure schwach übersättigt, zur Austreibung der Kohlensäure digerirt und die Beryllerde durch kaustisches Ammoniak gefällt.

---

*) Der von Haddam in Nordamerika, von Limoges in Frankreich, vom Rabenstein bei Zwiesel in Bayern leicht in Menge zu haben in Bonn (S. Note Nr. 12).

Um reine Beryllerde darzustellen, verfährt man auf dieselbe Weise. Zur Aufschliessung des Minerals erhitzt man dasselbe um es leichter pulverisirbar zu machen zum starken Glühen und wirft es in kaltes Wasser. 7 Th. des Pulvers werden dann mit 13 Th. fein geriebenem Flussspath und 18 Th. concentrirter Schwefelsäure vermischt und erwärmt, bis sich kein Fluorkieselgas mehr entwickelt. Die Masse wird dann schwach geglüht, längere Zeit mit Wasser digerirt und der Gyps abfiltrirt. In der Lösung werden dann 2 Th. schwefelsaures Kali aufgelöst und dieselbe zur Krystallisation abgedampft, worauf die meiste Thonerde als Alaun auskrystallisirt. Die Lösung wird mit essigsaurem Natron versetzt und gekocht, wodurch die übrige Thonerde und das Eisenoxyd gefällt werden. Aus der abfiltrirten Lösung wird die Beryllerde durch Ammoniak gefällt.

Wenn es sich bestätigt, dass aus der neutralisirten Lösung der beiden Erden durch unterschwefligsaures Natron bloss die Thonerde und keine Beryllerde gefällt wird, so könnte auch dieses Verfahren zur Trennung angewandt werden.

---

83. Topas*),

$$6\dddot{A}l^3\dddot{S}i^2 + (3AlF^3 + 2SiF^3).$$

Bei sehr heftiger Weissglühhitze verliert der Topas den ganzen Fluorgehalt als Fluorkieselgas (23 Procent).

Als sehr feines Pulver mit dem 4fachen Gewicht wasserfreien kohlensauren Natrons geschmolzen, wird er aufgeschlossen unter Bildung von Fluornatrium, welches mit Wasser ausgezogen wird. Bevor man aber das zurückbleibende

*) Beschädigte Krystalle von brasilianischen Topasen sind häufig und wohlfeil zu bekommen.

Thonerde-Silicat abfiltrirt, versetzt man die Flüssigkeit mit etwas kohlensaurem Ammoniak und digerirt, zur Fällung einer kleinen Menge von aufgelöster Thonerde und Kieselsäure.

Der Rückstand wird dann abfiltrirt, mit verdünntem kohlensaurem Ammoniak ausgewaschen und wie in Nr. 75 weiter behandelt.

Die abfiltrirte alkalische Lösung wird durch Abdampfen concentrirt und vom Ammoniak befreit und der grössere Theil des kohlensauren Natrons mit Salpetersäure gesättigt, so dass noch kohlensaures Natron unzersetzt bleibt. Hierauf wird sie mit einer Lösung von Chlorcalcium vermischt und dadurch ein Gemenge von kohlensaurem Kalk und Fluorcalcium gefällt. Nachdem sich der Niederschlag mit Hülfe gelinder Erwärmung abgesetzt hat, wird er abfiltrirt, gewaschen und geglüht. Alsdann wird der kohlensaure Kalk mit verdünnter Essigsäure aufgelöst, die ganze Flüssigkeit bis zur Verflüchtigung aller freien Essigsäure im Wasserbade zur Trockne abgedampft und aus der trocknen Masse der essigsaure Kalk mit heissem Wasser ausgezogen. Das zurückbleibende Fluorcalcium wird abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Hätte man den Niederschlag von kohlensaurem Kalk und Fluorcalcium vor der Behandlung mit Essigsäure nicht geglüht, so würde das Fluorcalcium die Poren des Filtrums verstopfen und die Flüssigkeit trüb durchlaufen.

---

84. Flussspath,

Ca F.

Eine abgewogene Menge des fein geriebenen Minerals wird in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure vermischt und bis zur Austreibung aller Flusssäure und Verdampfung der meisten überschüssigen Schwefelsäure er-

hitzt. Der rückständige Gyps wird dann mit Alkohol vermischt, abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, geglüht und gewogen. Oder er wird in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak versetzt und der Kalk durch oxalsaures Ammoniak gefällt.

Der Fluorgehalt wird aus dem Verlust gefunden. Zur directen Bestimmung müsste man die Zersetzung in einer Platinretorte vornehmen, die Flusssäuredämpfe in kohlensaure Natronlösung leiten und daraus das Fluor mit Chlorcalcium fällen, wie bei der Analyse des Topases.

Oder man vermischt das sehr fein geriebene Mineral mit einem Überschuss, d. h. wenigstens mit dem gleichen Gewicht fein geriebener Kieselsäure, schüttet das Gemenge in den bei der Potascheprobe abgebildeten Apparat und lässt die Schwefelsäure zufliessen, die in diesem Falle höchst concentrirt sein muss. Indem man gelinde erwärmt bildet sich Fluorkiesel, welchen man gasförmig durch das Chlorcalciumrohr entweichen lässt und dessen ganze Menge durch Aussaugen entfernt wird, indem man zu diesem Zweck an das Chlorcalciumrohr eine mit feuchten Kalihydratstücken gefüllte Röhre bindet, durch welche die Luft hindurch gesaugt wird. Der Gewichtsverlust drückt die Menge an weggegangenem Fluorkiesel aus.

---

85. Kryolith*),

$3NaF + AlF^3$.

Die Analyse geschieht durch concentrirte Schwefelsäure wie beim Flussspath. Das Fluor wird aus dem Verlust bestimmt. Bei der directen Bestimmung müsste die Zersetzung in einer Platinretorte vorgenommen und der Fluorgehalt, wie beim Flussspath oder Topas, als Fluorcalcium

*) Kommt jetzt im Grosshandel vor.

bestimmt werden. Nachdem man von dem Rückstand die meiste überschüssige Schwefelsäure abgeraucht hat, muss sich derselbe, wenn die Zersetzung vollständig war, vollständig beim Digeriren mit Wasser auflösen. Aus der Lösung wird die Thonerde durch kohlensaures Ammoniak gefällt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Abdampfen fast zur Trockne verdunstet, die Masse in einen Platintiegel gebracht, zur Trockne verdunstet und mit der Vorsicht, dass nicht bei der Zersetzung des schwefelsauren Ammoniaks durch Spritzen-Verlust entsteht, erhitzt, zuletzt zum Glühen, während dessen man in den Tiegel wiederholt ein Stück kohlensaures Ammoniak hält und verdunsten lässt. Der Rückstand wird als neutrales schwefelsaures Natron gewogen.

---

86. Zircon *),

$\ddot{Z}r^3 \ddot{S}i^2$.

Ausgelesene geglühte und dadurch farblos gewordene Zircone werden zum feinsten Pulver geschlämmt und das Pulver mit dem 4fachen Gewicht wasserfreien kohlensauren Natrons im Platintiegel bei gutem Feuer zusammengeschmolzen. Die Masse wird mit Wasser digerirt, welches kieselsaures Natron auflöst und ein Silicat von Zirconerde und Natron als ein krystallinisches Pulver ungelöst lässt. Das Ganze wird durch Digestion mit Salzsäure zersetzt, die Masse im Wasserbade verdunstet, in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, die Kieselsäure abfiltrirt und die Zirconerde durch Ammoniak gefällt.

Ist die erhaltene Zirconerde eisenhaltig, so wird der Niederschlag mit Oxalsäurelösung digerirt, welche das Ei-

*) Vorräthe von Hyacinthen von Expailly oder Ceylon findet man zuweilen in älteren Apotheken.

senoxyd auflöst, die oxalsaure Zirconerde zum Theil wenigstens ungelöst lässt.

Oder man übergiesst ihn, um das Eisen in Schwefeleisen zu verwandeln, mit Schwefelammonium, decanthirt nach einiger Zeit die Flüssigkeit und vermischt den schwarzen Niederschlag mit wässriger schwefliger Säure, welche das Schwefeleisen sogleich auflöst und die Zirconerde farblos zurücklässt. Bei der quantitativen Analyse vermischt man die neutralisirte eisenhaltige Zirconerde-Lösung mit unterschwefligsaurem Natron und erhitzt, wobei alle Zirconerde eisenfrei gefällt wird. Sie wird geglüht.

Zur Darstellung von Zirconerde in grösserem Maassstabe, werden die glühend abgelöschten Zircone im eisernen Mörser gestossen, gesiebt, mit Salzsäure vom Eisen befreit und mit dem 2- oder 3 fachen Gewicht Fluorwasserstoff-Fluorkalium zusammengeschmolzen, indem man Anfangs, so lange Wasser weggeht, gelinde erhitzt, bis die Masse trocken und hart geworden ist, worauf man sie bei Glühhitze vollkommen in Fluss bringt. Sie wird ausgegossen, gröblich gepulvert und mit Wasser, dem etwas Flusssäure beigemischt ist, gekocht und die Lösung des in heissem Wasser leicht löslichen Fluorzirconkaliums vom Fluorkieselkalium abfiltrirt, welches letztere mit heissem Wasser ausgewaschen wird. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in feinen Prismen fast ganz aus. Durch Umkrystallisiren kann es gereinigt werden. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure wird es in schwefelsaures Doppelsalz verwandelt, welches nach starkem Glühen reine Zirconerde, gemengt mit schwefelsaurem Kali, hinterlässt.

Die geglühte Zirconerde ist nur durch sehr langes Erhitzen mit conc. Schwefelsäure oder durch Erhitzen mit saurem Fluorammonium wieder löslich zu machen. Aus einer neutralen Lösung wird sie durch eine siedensgesättigte Lösung von schwefelsaurem Kali als weisses, pulveriges Doppelsalz vollständig gefällt. Nach dem Kochen

ist dieser Niederschlag in Wasser und selbst in Säuren kaum löslich.

Das *Chlorzirconium*, Zr Cl^2, kann man direct aus Zircon als weisses, in Wasser lösliches Sublimat erhalten, wenn man das sehr fein geschlämmte Mineral mit dem mehrfachen Gewicht Zucker mischt und glüht, die Masse noch heiss in ein schwer schmelzbares Glasrohr füllt und in einem Strom von trocknem Chlorgas glüht. Das Chlorsilicium geht gasförmig fort.

---

87. Cerit,

$(\dot{C}e, \dot{L}a, \dot{D}i)^3 \ddot{S}i + 3aq$ *).

Der fein gepulverte Cerit wird mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und damit digerirt, bis er sich unter freiwilliger Erhitzung damit in eine trockne Masse verwandelt hat, die man längere Zeit in schwacher Glühhitze erhält, wodurch alles Eisen als Oxyd unlöslich abgeschieden wird.

Die Masse wird dann mit kaltem Wasser übergossen und damit kalt macerirt, bis die schwefelsauren Salze aufgelöst sind, darauf noch durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure erschöpft. Die von der Kieselsäure abfiltrirte Lösung, die, wenn sie durch das Waschwasser zu verdünnt geworden ist, durch Abdampfen concentrirt werden muss, wird mit einer siedendheiss gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali vermischt und erkalten gelassen. Hierdurch werden Cerium, Lanthan und Didym als schwefelsaure Doppelsalze gefällt, während Eisen etc. aufgelöst bleiben. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit einer gesättigten Lö-

*) Von dem einzigen Fundort, der Bastnäsgrube bei Riddarhytta in Westmanland. Mit unwesentlichen Einmengungen von Eisenoxydul, Kalk, Kupferkies, Molybdän- und Wismuthglanz.

sung von schwefelsaurem Kali ausgewaschen. In die ablaufende Flüssigkeit werden noch Krystallkrusten von schwefelsaurem Kali gestellt und dadurch noch ein Rest von Doppelsalz gefällt.

Das gefällte weisse Salz wird, unter Zusatz von etwas Salzsäure, in der hinreichenden Menge siedenden Wassers aufgelöst und die Basen heiss durch einen Überschuss von kaustischem Kali gefällt. (Ammoniak fällt basische Salze). Oder man vermischt das Doppelsalz mit reinem Kinruss und Stärkekleister und setzt die Masse, mit grobem Kohlenpulver bedeckt, 1 Stunde lang einer heftigen Glühhitze aus. Das entstandene Schwefelkalium wird dann mit Wasser vollständig ausgewaschen, die Cersulfurete in Salpetersäure gelöst, zur Trockne verdunstet und die Masse geglüht.

Nach dem Glühen bilden sie ein zimmtbraunes Pulver. Durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure in Salz verwandelt, bildet dieses mit Wasser eine gelbe Lösung, aus der schwefelsaures Kali ein citrongelbes Gemenge von Doppelsalzen fällt.

Eine andere Methode zur Darstellung der Ceritoxyde besteht darin, dass man aus der rohen schwefelsauren Lösung die dadurch fällbaren fremden Metalle durch Schwefelwasserstoffgas fällt, das Eisen wieder höher oxydirt und nachher aus der noch heissen Lösung die drei Ceritoxyde durch Oxalsäure als weisse Oxalate niederschlägt. Sie werden abfiltrirt und ausgewaschen. Nach dem Glühen an der Luft geben sie braunes Oxyd.

Man hat bis jetzt kein Mittel, um die drei Oxyde scharf von einander zu trennen.

Das Ceroxydulhydrat ist farblos, oxydirt sich aber rasch an der Luft und wird gelblich. Das Ceroxydul, erhalten durch Glühen des kohlensauren oder oxalsauren Salzes in Wasserstoffgas, ist blaugrau, oxydirt sich aber an

der Luft sogleich unter Erhitzung zu gelbweissem Oxyd-Oxydul.

Das Ceroxyd ist im reinen Zustande gelb mit einem Stich in's Rothe. Das unreine ist ziegelroth. Es entsteht durch Glühen des Hydrats an der Luft. Es ist nur in heisser concentrirter Schwefelsäure löslich. Die Lösung ist schön gelb. Das Oxydhydrat wird in Menge und mit gelber Farbe von den Bicarbonaten der Alkalien aufgelöst, namentlich vom Ammoniaksalz. In concentrirter Salzsäure ist das Oxyd unlöslich. Bei Zusatz von Alkohol löst es sich darin zu Chlorür auf.

Das Ceroxyd-Oxydul, erhalten durch Glühen des oxalsauren Oxydulsalzes an der Luft, ist weiss, mit einem Schein in Gelb, beim Erhitzen orangeroth. In Salzsäure und Salpetersäure unlöslich, in Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich.

Das Lanthanoxyd ist farblos. Mit Wasser erwärmt verwandelt es sich in alkalisch reagirendes Hydrat. Von heisser Salmiaklösung wird es unter Ammoniak-Entwickelung aufgelöst. Seine Salze sind farblos. Das kohlensaure Salz ist unlöslich in kohlensaurem Ammoniak.

Das geglühte Didymoxyd ist weiss, das Superoxyd braun. Bei Weissglühhitze wird es schmutzig weiss, in's Graulichgrüne. In Säuren ist es löslich. Seine Salze sind rosenroth oder amethystfarben, mit einem Stich in's Blaue. Kalihydrat fällt daraus violettes Hydrat. Das kohlensaure Salz ist unlöslich in kohlensaurem Ammoniak.

Das geglühte braune Gemenge der drei Oxyde wird von Salzsäure unter Chlorentwickelung aufgelöst.

Löst man das durch Kali gefällte gemengte Hydrat in Salpetersäure, verdampft zur Trockne und glüht, so erhält man ein dunkelbraunes Oxyd, aus welchem sich wenigstens ein Theil des Lanthanoxyds rein darstellen lässt. Man vermischt zu diesem Zweck das fein geriebene Oxyd mit Wasser, zu dem man in dem Maase wie sie sich sättigt, Sal-

petersäure, frei von salpetriger Säure, in einzelnen Tropfen zumischt und häufig umschüttelt. Aus der abfiltrirten und zum Sieden erhitzten Lösung fällt kohlensaures Ammoniak kohlensaures Lanthanoxyd in glänzenden Krystallschuppen.

Vermischt man das durch Kalihydrat gefällte Oxyd-Gemenge mit concentrirter Kalilauge und sättigt diese, unter beständigem Bewegen, mit Chlorgas, so wird das Cerium in eine unlösliche gelbe Oxyd-Verbindung verwandelt, während Didym und Lanthan, nebst etwas Cerium, als Chlorüre aufgelöst werden. Das gelbe Ceroxyd wird noch längere Zeit mit Chlorwasser macerirt, dann abfiltrirt, ausgewaschen, zur Ausziehung von unterchloriger Säure mit verdünntem Kali digerirt und das Kali, welches es aufnimmt, nachher mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen. Die Auflösung der Chlorüre wird von Neuem mit Kalihydrat gefällt und der Niederschlag von Neuem mit Kali und Chlorgas behandelt.

Das Ceroxyd kann annäherend rein erhalten werden, wenn das geglühte gemischte Oxyd zuerst mit verdünnter, dann mit concentrirter Salpetersäure behandelt wird, wodurch Lanthan und Didym ausgezogen werden. Wird die Auflösung abgedampft, das Salz geglüht und das Oxyd wieder mit sehr verdünnter Salpetersäure behandelt, so bleibt das mit aufgelöste Ceroxyd ungelöst.

Aus der Didym- und Lanthan-Lösung werden die Oxyde durch Ammoniak gefällt und in Schwefelsäure gelöst. Wird das trockne Salzgemenge bei 5°—6° bis zur Sättigung in Wasser gelöst und diese Lösung zu 30° erwärmt, so scheidet sich das schwefelsaure Lanthanoxyd aus, während das Didymsalz gelöst bleibt. Durch Wiederholung dieses Verfahrens werden beide Salze rein erhalten. Das Lanthansalz ist farblos, das Didymsalz dunkel rosenroth.

Ein anderes approximatives Trennungs-Verfahren ist folgendes: Der Cerit wird mit Schwefelsäure zersetzt, die Masse ausgelaugt, die Lösung durch Schwefelwasserstoff gereinigt, mit Salzsäure stark sauer gemacht und die Cerit-

oxyde durch Oxalsäure gefällt. Der durch Decanthiren gewaschene Niederschlag wird getrocknet, mit seinem halben Gewicht Magnesia alba und etwas Wasser zusammengerieben und die Masse nach dem Trocknen in einer Porzellanschaale, deren Boden zum schwachen Glühen gebracht wird, unter stetem Umrühren so lange erhitzt, bis sie ein zimmtbraunes Pulver geworden ist, welches alles Cerium als Oxyd enthält. Sie wird in concentrirter warmer Salpetersäure aufgelöst. Die tief braunrothe Lösung enthält ein Doppelsalz von salpetersaurem Ceroxyd und Didymoxyd mit salpeters. Lanthanoxyd und salpeters. Magnesia, welches in tief rothgelben rhomböedrischen Krystallen erhalten werden kann. Die rothe Lösung wird zum Syrup abgedampft und in einen grossen Ueberschuss von siedendem, etwas Salpetersäure enthaltendem Wasser gegossen, wodurch allein basisch-salpetersaures Ceroxyd gefällt wird, das man mit heissem, salpetersäurehaltigem*) Wasser durch Decanthiren auswäscht. Mutterlauge und Waschwasser werden von Neuem zum Syrup concentrirt und nochmals so behandelt.

Diese letzte Mutterlauge enthält im Wesentlichen nur noch Lanthan, Didym und Magnesia und ist gewöhnlich violett gefärbt, welche Farbe durch Alkohol und andere Reductionsmittel verschwindet. Nach dem Concentriren liefert sie ein gross krystallisirendes Doppelsalz dieser Basen.

---

88. Gadolinit**),

Silicat von $\dot{Y}$, $\ddot{G}$, $\dot{C}e$, $\dot{L}a$, $\dot{F}e$, $\dot{M}n$.

Das gepulverte Mineral wird bis zur vollständigen Zersetzung mit Königswasser digerirt, die Lösung, zuletzt im

*) In reinem Wasser ist es ziemlich löslich.

**) Dieses seltene, schwarze, amorphe Mineral variirt in der

Wasserbade, zur Trockne verdunstet, die Masse mit einigen Tropfen Salzsäure befeuchtet, mit Wasser behandelt und die Kieselsäure abfiltrirt. Die Lösung wird mit Ammoniak neutralisirt, mit noch etwas Salmiak vermischt und die Yttererde nebst Ceroxydul und Lanthanoxyd durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Beryllerde, Eisenoxyd und Manganoxydul bleiben aufgelöst und werden für sich getrennt.

Das abfiltrirte und gewaschene Gemenge der drei oxalsauren Salze wird zur Zerstörung der Oxalsäure geglüht, die Oxyde in wenig Salzsäure gelöst, und die Lösung mit einer heiss gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali vermischt, wodurch Ceroxydul und Lanthanoxyd als weisse schwefelsaure Doppelsalze ausgefällt werden. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt und mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali, worin er ganz unlöslich ist, ausgewaschen. Er wird dann wie in Nr. 87 behandelt.

Aus der abfiltrirten Lösung wird die Yttererde durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Um sie von Kalk zu trennen, wird sie in Salzsäure aufgelöst und daraus durch Ammoniak gefällt.

Die Yttererde soll aus dreierlei Erden bestehen, von denen die eine gelb ist, die aber bis jetzt nur annäherungsweise von einander trennbar sind.

Einen Beryllerdegehalt in Yttererde entdeckt man dadurch, dass man sie mit reinem Zucker vermischt, die Masse verkohlt und in einem Strom von trocknem Chlorgas glüht, wobei sich das Chlorberyllium sublimirt. Das Chloryttrium dagegen ist nicht flüchtig.

Zusammensetzung je nach den Fundorten. Alle Gadolinite enthalten Yttererde-, Ceroxydul- und Eisenoxydul-Silicat als Hauptbestandtheile. Manche enthalten Beryllerde und kleine Mengen von Kalk, Magnesia und Manganoxydul.

89. Thorit*),

$\dot{\text{Th}}^3\ddot{\text{Si}} + 3\dot{\text{H}}$.

Mit concentrirter Salzsäure gelatinirt das fein geriebene Mineral vollständig. Die Lösung wird zur Trockne verdunstet, die Kieselsäure abfiltrirt, die Lösung durch Eindampfen stark concentrirt und mit einer siedend gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali vermischt. Hierdurch wird alle Thorerde, gleich den Ceroxyden, als weisses, pulveriges Doppelsalz vollständig gefällt. Nach dem Erkalten filtrirt man es ab und wäscht es mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali aus. In der Lösung bleiben als unwesentliche Bestandtheile $\dot{\text{F}}\text{e}$, $\dot{\text{M}}\text{n}$, $\dot{\text{C}}\text{a}$, $\dot{\text{M}}\text{g}$, $\ddot{\text{A}}\text{l}$ und Alkalien. Es wird hierauf in reinem siedendem Wasser gelöst und die Thorerde durch kaustisches Kali gefällt.

Nach dem Glühen ist die Thorerde weiss und hat 9,4 spec. Gewicht. Sie ist nur in heisser concentrirter Schwefelsäure löslich. Ihr Hydrat ist unlöslich in Kali.

Das Chlorthorium ist sublimirbar und schmelzbar.

Die schwefelsaure Thorerde ist nur langsam in Wasser löslich. Wird die Lösung erhitzt, so erstarrt sie zu einem Gewebe von feinen Krystallnadeln, ein Salz mit kleinerem Wassergehalt, schwer löslich in Wasser.

---

90. Triphyllin**),

$(\dot{\text{F}}\text{e}, \dot{\text{M}}\text{n}, \dot{\text{M}}\text{g}, \dot{\text{L}}\text{i})^3\ddot{\text{P}}$.

Ausser den Hauptbestandtheilen enthält das Mineral

---

*) Von ähnlicher Zusammensetzung wie der schwarze Thorit ist der orangefarbene Orangit, beide von Lövön bei Brevig in Norwegen.

**) Kam sonst in grösster Menge in einem Granitgang am Rabenstein bei Zwiesel im Bayern'schen Walde vor.

kleine Mengen von Kieselsäure, Kalk, Kali und Natron. Zur Analyse wird es in heisser Salpetersäure gelöst, die Kieselsäure abfiltrirt, in der Lösung einige Grammen reinen Quecksilber aufgelöst, im Wasserbade zur Trockne verdunstet und alle freie Säure durch wiederholtes Befeuchten der Masse mit Wasser und Wiedereindampfen vollständig entfernt. Die Masse wird dann mit heissem Wasser ausgezogen, wodurch die Basen aufgelöst bleiben, alle Phosphorsäure im Rückstand bleibt. Dieser wird, wie beim Apatit, mit kohlensaurem Kali-Natron geglüht, das phosphorsaure Alkali in Wasser gelöst, das Eisenoxyd abfiltrirt und die Phosphorsäure als Magnesia-Doppelsalz gefällt.

Die Lösung, welche die Basen enthält, wird abgedampft, zur Verflüchtigung des Quecksilbers zum schwachen Glühen erhitzt, die Masse, zur Auflösung des Kalks und der Magnesia, mit einer Lösung von salpetersaurem Ammoniak erhitzt und Eisen- und Manganoxyd abfiltrirt. Letztere werden nach dem Auswaschen mit dem zuerst erhaltenen Eisenoxyd vereinigt, in Salzsäure gelöst und wie in Nr. 25 getrennt.

Aus der Lösung, welche die Alkalien, Magnesia und Kalk enthält, wird der letztere durch nur in kleinem Ueberschuss zuzusetzendes oxalsaures Ammoniak gefällt, die Lösung abfiltrirt, durch Abdampfen concentrirt und die Magnesia durch ein Gemische von kaustischem und kohlensaurem Ammoniak gefällt und damit gewaschen. Die abfiltrirte Lösung wird zur Trockne verdunstet, die Masse zur Zersetzung des salpetersauren Ammoniaks erhitzt und die salpetersauren Alkali-Salze durch Behandlung mit einem Gemische von gleichem Volumen Aether und Alkohol, worin sich das salpetersaure Lithion auflöst, behandelt. Das zurückbleibende, mit dem obigen Gemische gewaschene salpetersaure Kali und Natron wird durch Erhitzen mit Salmiak in Chlorüre verwandelt und durch Platinchlorid getrennt.

Von den beiden anderen Alkalien kann das Lithion auch dadurch getrennt werden, dass man es als 3LiO. PO^5 fällt. Die Lösung wird mit phosphorsaurem Natron versetzt und zur Trockne verdunstet, indem man sie während dessen durch Zusatz von reinem kaustischem Natron schwach alkalisch erhält. Die Masse wird in der kleinsten nöthigen Menge Wassers aufgelöst, mit einem gleichen Volumen Ammoniak vermischt, 12 Stunden stehen gelassen, der Niederschlag dann abfiltrirt und mit Ammoniak sorgfältig ausgewaschen. Die abfiltrirte Flüssigkeit scheidet beim Abdampfen zur Trockne noch etwas Lithionsalz ab.

Magnesia kann man auch von Lithion trennen durch Fällung derselben mit heiss gesättigtem Barytwasser aus den Chlorüren. Das Lithion wird dann in schwefelsaures Salz verwandelt und als solches gewogen.

Zur Darstellung des Lithions wird das gröblich zerstossene Mineral in concentrirter Salzsäure unter allmäligem Zusatz von Salpetersäure aufgelöst, die Lösung erhitzt, so dass sicher alles Eisenoxydul in Chlorid verwandelt wird, und von den gewöhnlich beigemengten, ungelöst bleibenden fremden Mineralien abgegossen. Hierauf wird sie vollständig zur Trockne verdunstet, zuletzt unter stetem Umrühren, und die Masse so lange erhitzt, bis alle freie Säure verdampft ist. Diese Masse wird dann fein zerrieben, mit Wasser ausgekocht und die Lösung abfiltrirt. Sie enthält nun keine Spur von Eisen mehr, welches als weisses phosphorsaures Salz ungelöst bleibt, sondern nur Lithiumchlorür, verunreinigt durch die Chlorüre von Mangan, Magnesium und Natrium. Sie wird zur Fällung der ersteren und eines möglichen Phosphorsäuregehalts mit reinem Kalkhydrat vermischt und unter Luftzutritt gekocht, bis alles Manganoxydulhydrat sich in braunes Oxyd verwandelt hat. Alles Lithion bleibt in der Lösung; sie wird abfiltrirt und der gelöste Kalk durch ein Gemische von kohlensaurem und kaustischem Ammoniak gefällt. Nach dem Filtriren wird

sie abgedampft und das Chlorlithium im Porzellantiegel zum Schmelzen erhitzt.

Es enthält noch Chlornatrium, welches man dadurch entfernt, dass man die Masse, welche etwas alkalisch geworden ist, mit ein wenig Salzsäure sättigt, wieder eintrocknet und mit einem Gemische von Alkohol und Aether macerirt, welches das Chlorlithium löst, das Chlornatrium ungelöst lässt. Oder man verwandelt das rohe Chlorlithium in kohlensaures Salz, dadurch, dass man es in der kleinsten erforderlichen Menge concentrirten kaustischen Ammoniaks auflöst und in diese möglichst kalt gehaltene Lösung Stückchen von kohlensaurem Ammoniak legt. Das gefällte kohlensaure Lithion wird abfiltrirt und mit Alkohol ausgewaschen.

Der Triphyllin enthält über 7 Proc. Lithion und über 44 Proc. Phosphorsäure.

Reines Chlorlithium ist leicht schmelzbar. Es färbt die Weingeistflamme dunkel carmoisinroth; das natronhaltige färbt sie mehr orangeroth.

---

91. Sphen (Titanit),

$$2\dot{C}a\,\dddot{S}i + \dot{C}a\,\ddot{T}i^{3}.$$

Das Mineral wird, selbst als sehr feines Pulver, von Salzsäure oder Schwefelsäure nur schwierig und meist unvollständig zersetzt.

Besser ist es, dasselbe in einer Platinschaale mit saurem schwefelsaurem Ammoniak zu erhitzen, und zwar unter beständigem Umrühren bis zum Schmelzen des Salzes, zuletzt bis zum schwachen Glühen. Dann mischt man wenig verdünnte Schwefelsäure hinzu und erhitzt von Neuem bis zum anfangenden Verdampfen der Säure. Nach dem völligen Erkalten vermischt man die Masse mit Wasser, filtrirt die Kieselsäure ab und wäscht den Gyps vollständig aus.

Aus der Lösung wird die Titansäure mit der kleinen Menge Eisenoxyd kalt durch Ammoniak gefällt, die Flüssigkeit rasch und möglichst ohne Luftzutritt abfiltrirt und der Kalk durch oxalsaures Ammoniak gefällt.

Die eisenhaltige Titansäure wird in Salzsäure gelöst, die Lösung verdünnt, möglichst neutralisirt, mit unterschwefligsaurem Natron versetzt und gekocht, wodurch allein die Titansäure gefällt wird, die man glüht.

Eine andere Methode, bei der aber die Kieselsäure nur aus dem Verlust zu bestimmen ist, besteht darin, dass man das Mineral mit concentrirter Flusssäure zersetzt. Die Masse wird hierauf mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, bis zur Verflüchtigung allen Fluorkiesels und der meisten Schwefelsäure erhitzt, noch einmal concentrirte Schwefelsäure zugemischt und bis zu deren anfangenden Verdampfung erhitzt. Bei Hinzufügung einer hinreichenden Menge Wassers löst sich dann Alles auf.

---

92 Titaneisen *),

$\dot{Fe}\ddot{Ti} + n\dddot{Fe}$.

Zur Analyse und Darstellung reiner Titansäure hat man verschiedene Methoden. In concentrirter Salzsäure ist das Mineral löslich, jedoch nur sehr langsam. Als geschlämmtes Pulver in Wasserstoffgas geglüht, wird das Eisen reducirt und lässt sich dann durch Salzsäure ausziehen, jedoch erfordert die Reduction sehr lange und starke Glühhitze und die Titansäure wird nicht eisenfrei. Bessere Methoden sind folgende:

1. Man schmilzt das sehr fein geriebene Mineral in einem Platintiegel, der in einem Thontiegel steht, mit der

---

*) Ein Titaneisen kommt z. B. zu Egersund in Norwegen in Menge vor und ist überall in Mineralienhandlungen zu haben. Die meisten Arten enthalten ein wenig MgO und MnO.

3fachen Menge kohlensauren Kali's zusammen, pulverisirt die Masse und löst sie in einer Platinschaale in der erforderlichen Menge verdünnter Flusssäure auf. Hierbei bildet sich schwer lösliches und leicht krystallisirendes Fluortitankalium, während das meiste Eisenoxyd titanfrei abgeschieden wird. Man erhitzt die Masse, unter Zufügung von so vielem Wasser, dass sich alles Salz auflöst, zum Sieden und filtrirt siedendheiss, wozu man sich gläserner Gefässe bedienen kann, wenn man einen unnöthigen Überschuss von Flusssäure vermieden hat. Beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil des Salzes in glänzenden Krystallblättern aus. Es wird abfiltrirt, ausgedrückt, einige Mal mit kaltem Wasser gewaschen und durch Umkrystallisiren aus siedendheissem Wasser vollkommen rein erhalten.

Das Eisenoxyd wird ausgewaschen, das Waschwasser mit der Mutterlauge vom Salz und dessen Waschwasser vermischt und aus dieser Flüssigkeit kalt durch verdünntes Ammoniak das aufgelöste Eisenoxyd mit nur sehr wenig Titansäure gefällt. Der Niederschlag muss nun sogleich abfiltrirt werden, weil sonst auch die Titansäure sich abzuscheiden anfängt. Die filtrirte Flüssigkeit wird dann zum Sieden erhitzt, wodurch alle Titansäure als weisses titansaures Ammoniak gefällt wird. Auf dieselbe Art kann aus dem krystallisirt abgeschiedenen Fluortitankalium die Titansäure erhalten werden.

Das titansaure Ammoniak ist in Salzsäure leicht löslich und hinterlässt beim Glühen, unter Verglimmen, reine Titansäure.

2. Das fein gepulverte Mineral wird mit wenigstens der 6fachen Menge zweifach schwefelsauren Kali's im Platintiegel zusammengeschmolzen, bis es vollkommen aufgelöst ist, die erkaltete Masse gepulvert und in kaltem Wasser aufgelöst.

Diese Auflösung hat die Eigenschaft, bei längerem Kochen die Titansäure vollständig fallen zu lassen, jedoch nicht frei von Eisen.

Um sie eisenfrei zu erhalten, werden Eisenoxyd und Titansäure durch Ammoniak gefällt, die Flüssigkeit vom Niederschlag klar decanthirt und dieser mit überschüssigem Schwefelammonium übergossen. Hierdurch wird alles Eisen in schwarzes Schwefeleisen verwandelt. Nach mehrstündiger Einwirkung wird die Masse mit Wasser verdünnt, die Flüssigkeit klar vom abgesetzten Niederschlag abgegossen und der Niederschlag so noch einige Mal gewaschen.

Er wird hierauf mit schwefliger Säure vermischt, wodurch er sogleich weiss wird, indem sich das Schwefeleisen als dithionigsaures Eisenoxydul auflöst. Die Titansäure wird abfiltrirt, gewaschen und geglüht, indem man, zur Austreibung eines Schwefelsäuregehalts, ein Stück kohlensaures Ammoniak in den Tiegel hält.

Aus der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich nach einiger Zeit und bei gelindem Erwärmen noch etwas Titansäure ab. Das Eisen, nachdem es durch Chlor oder durch Erhitzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali in Chlorid verwandelt worden ist, kann durch Ammoniak daraus gefällt werden.

3. Am sichersten trennt man Eisenoxyd von Titansäure, indem man die verdünnte Auflösung von Nr. 2 mit unterschwefligsaurem Natron versetzt, wodurch allein die Titansäure gefällt wird, die man hierauf glüht.

---

93. Rutil *),

$\ddot{Ti}$.

Um daraus reine Titansäure darzustellen verfährt man wie beim Titaneisen; besonders ist hier die erste Methode zweckmässig. Oder man schmilzt den sehr fein gepulverten Rutil im Platintiegel mit dem 6fachen Gewicht zwei-

*) Kommt am häufigsten zu St. Yrieux in Frankreich vor und wird sehr wohlfeil verkauft. Ist stets eisenhaltig.

fach-schwefelsauren Kali's. Die Masse muss sich nachher in kaltem Wasser vollständig auflösen. Wird sie zum Sieden erhitzt, so wird die Titansäure gefällt und kann nach längerem Sieden vollständig gefällt werden. Sie ist dann in Säuren fast unlöslich.

Ein anderes Verfahren besteht darin, dass man die Titansäure in Chlorid verwandelt. Man vermischt den sehr fein geriebenen Rutil mit geglühtem Kienruss (auf 5 Th. des erstern $1\frac{1}{2}$ Kohle) und so viel Stärkekleister, um damit eine formbare Masse zu bilden. Aus dieser formt man 1—2 Zoll lange und etwa $\frac{1}{8}$ Zoll dicke Cylinder, die man langsam trocknet. Sie werden hierauf in einem bedeckten Tiegel durchgeglüht und noch heiss, ehe sie Feuchtigkeit aufnehmen, in ein Rohr von Porzellan oder schwer schmelzbarem Glas gefüllt. Durch das eine Ende wird getrocknetes Chlorgas eingeleitet, das andere mündet in eine abzukühlende, mit Ableitungsrohr versehene tubulirte Vorlage. Sobald der Apparat mit Chlorgas gefüllt ist, wird das Rohr zum starken Glühen erhitzt und die Operation fortgesetzt, bis keine Tropfen von Titanchlorid mehr kommen. Das Kohlenoxydgas mit dem überschüssigen Chlorgas wird zur Absorption des letzteren durch eine kleine Menge Weingeist geleitet.

Das Titanchlorid, braun gefärbt durch Eisenchlorid, giesst man in eine kleine tubulirte Retorte, die etwas Quecksilber oder blanke Kupferspähne enthält und deren Hals in eine abwärts gebogene Spitze ausgezogen ist, lässt es mit dem Metall einige Zeit in Berührung und destillirt es dann unter gelindem Sieden davon ab. Es wird unmittelbar in Röhren aufgefangen, die man nachher zuschmilzt.

Um daraus reine Titansäure zu bereiten, wird es allmälig, unter Vermeidung von Erhitzung und dadurch entstehender Trübung, mit Wasser vermischt und aus der Lösung die Titansäure durch Ammoniak gefällt.

Reine geglühte Titansäure ist weiss, höchstens mit einem Stich in's Gelbe. Während des Glühens ist sie citrongelb.

Einer sehr starken Hitze ausgesetzt, wird sie bräunlich. Sie ist dann in Salzsäure ganz unlöslich. Durch längere Digestion mit concentrirter Schwefelsäure wird sie aufgelöst.

---

94. Columbit (Niobit) *),

$(\dot{\mathrm{Mn}}, \dot{\mathrm{Fe}})\, \ddot{\bar{\mathrm{N}}}\mathrm{b}$.

Das Mineral wird nicht durch Säuren zersetzt. Es wird, sehr fein gerieben, im Platintiegel mit dem 6fachen Gewicht zweifach-schwefelsauren Kalis zusammengeschmolzen. Das Salz wird zuerst für sich geschmolzen, erstarren gelassen, das Mineralpulver darauf geschüttet und dann allmälig damit zusammengeschmolzen. Das Schmelzen wird so lange fortgesetzt, bis sich alles Mineral klar aufgelöst hat.

Die Masse wird hierauf wiederholt mit Wasser ausgekocht und das ungelöst bleibende Unterniobsäurehydrat abfiltrirt und ausgewaschen. Sie enthält noch Eisenoxyd und gewöhnlich auch kleine Mengen von Zinnoxyd und Wolframsäure.

Sie wird daher mit Schwefelammonium digerirt, wodurch die beiden letzteren aufgelöst werden und das Eisenoxyd in Schwefeleisen verwandelt wird, welches die Säure schwarz färbt. Diess kann auf dem Filtrum selbst geschehen, indem man den Hals des Trichters luftdicht in eine Flasche steckt und möglichst bedeckt hält, nachdem man die Masse auf dem Filtrum vorsichtig mit dem Schwefelammonium vermischt hat **).

---

*) Spec. Gewicht = 5,4 bis 6,39. Meist mit kleinen Mangen von $\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{n}$, $\dddot{\mathrm{W}}$ u. $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}$. Fundorte: Bodenmais in Bayern, Connecticut N. A., Grönland.

**) Aus der Lösung werden Zinn und Wolfram durch verdünnte Schwefelsäure als Schwefelmetalle gefällt, diese werden

Nach dem Auswaschen lässt man durch die Masse auf dem Filtrum sehr verdünnte Salzsäure fliessen, wodurch das Schwefeleisen aufgelöst wird und die Säure wieder weiss wird. Sie wird dann ausgewaschen, getrocknet und geglüht, wobei die damit verbundene Schwefelsäure sich verflüchtigt, was man dadurch sicher und rasch bewirkt, dass man in den bedeckt gehaltenen Tiegel während des Glühens ein Stück kohlensaures Ammoniak hält.

Sicherer entfernt man alle Zinn- und Wolframsäure, wenn man die rohe Unterniobsäure mit dem 3fachen Gewicht kohlensauren Alkalis und Schwefels zusammenschmilzt, auslaugt, mit Schwefelammonium auswäscht und dann wie oben verfährt.

Die *Unterniobsäure*, $\ddot{\overline{N}}b$, ist weiss, während des Erhitzens gelb, von 5 bis 6,5 spec. Gewicht, nur als Hydrat durch längeres Erhitzen mit conc. Schwefelsäure in dieser löslich. Aus der verdünnten Lösung wird durch Kochen alle Säure gefällt. Mit Kalihydrat geschmolzen, entsteht unterniobsaures Kali, löslich im alkalischen Wasser; mit Natronhydrat geschmolzen, löst sich das Natronsalz erst nach dem Abgiessen der überschüssigen Natronlauge auf. Wird diese dann mit der Lösung des Salzes allmälig wieder vermischt, so wird das Natronsalz krystallisirt erhalten. Nach dem Glühen ist es in Wasser unlöslich. Säuren fällen aus den Lösungen dieser Salze Unterniobsäurehydrat. Wird in das durch Salzsäure gefällte saure Gemische Zink gestellt, so färbt sich die Säure zuerst blau, dann braun.

Die *Niobsäure*, $\dot{N}b$, wird durch Zersetzung des Niobchlorids mit Wasser als weisses Hydrat erhalten. Bei schwacher Glühhitze verwandelt es sich unter starker Feuererscheinung in wasserfreie Säure von 6 spec. Gewicht;

---

durch Rösten oxydirt und das Gemenge in Wasserstoffgas geglüht, worauf das reducirte Zinn durch concentrirte Salzsäure ausgezogen werden kann.

während des Glühens ist sie gelblich. Das Hydrat ist in kaustischer Kalilauge löslich. Mit Kali- oder Natronhydrat geschmolzen, verhält sich die Niobsäure wie die Unterniobsäure. Das Natronsalz ist krystallisirbar. Säuren fällen aus diesen Salzen Niobsäurehydrat, löslich in Salzsäure. Zink in die Masse gestellt, färbt sie erst blau, dann braun. In Wasserstoffgas geglüht, werden beide Säuren des Niobs grauschwarz. Beide lösen sich in Phosphorsalz vor dem Löthrohr farblos auf. In der inneren Flamme wird die Perle von Niobsäure braun, die mit Unterniobsäure gesättigte, schön blau.

Das *Unterniobchlorid*, $Nb^2 Cl^3$, ist weiss, unschmelzbar, wenig flüchtig, sehr voluminös. Mit heissem Wasser vollständig zersetzbar. Entsteht durch Glühen eines Gemenges von Unterniobsäure mit Zucker und starkes Glühen der verkohlten Masse in einem Strom von trocknem luftfreiem Chlorgas.

Das *Niobchlorid*, $Nb Cl^2$, ist gelb, krystallinisch, leicht schmelzbar, sehr flüchtig. Zersetzt sich unter starker Erhitzung mit Wasser. Es entsteht, wenn Unterniobsäure mit einem grossen Ueberschuss von Kohle in völlig luftfreiem, trocknem Chlorgas nur so gelinde erhitzt wird, dass das sich bildende Chlorid eben sich zu verflüchtigen beginnt. Meist werden beide Chloride gleichzeitig erhalten, sind aber durch ihre ungleiche Flüchtigkeit leicht zu trennen.

---

95. Tantalit *),

$\dot{F}e\,\ddot{T}a^2$.

Die Analyse geschieht ganz so wie die der Columbite.

Die *Tantalsäure*, $\ddot{T}a$, ist weiss, auch im Glühen, von 7 bis 7,9 spec. Gewicht, je nach der Hitze, der sie ausge-

*) Spec. Gewicht = 7,0 bis 7,9. Meist mit etwas $\ddot{S}n$ und $\dot{M}n$. Fundorte: Frankreich, Finland, Schweden.

setzt war, in conc. Salzsäure und Schwefelsäure unlöslich. Mit Kali- oder Natronhydrat geschmolzen verhält sie sich wie die Niobsäure. Das Natronsalz ist krystallisirbar. Aus der Lösung dieser Salze wird sie durch Säuren gefällt, namentlich durch Schwefelsäure. Die durch Salzsäure gefällte Säure löst sich in einem Ueberschuss der letzteren auf, jedoch nicht klar. Mit Zink entsteht nur undeutlich blau; es entsteht aber schön, wenn man die Lösung des Tantalchlorids in Schwefelsäure mit wenig Wasser vermischt und Zink hineinstellt. Die blaue Farbe geht nicht in Braun über. Die mit Tantalsäure gesättigte Phosphorsalzperle bleibt auch in der inneren Flamme farblos. In Wasserstoffgas geglüht, bleibt die Säure farblos.

Das ***Tantalchlorid***, $Ta\,Cl^2$, wie die Niobchloride bereitet, ist rein gelb, leicht schmelzbar und flüchtig, sich krystallinisch sublimirend. Durch Wasser wird es vollständig zersetzt in Tantalsäurehydrat und Salzsäure, die nichts aufgelöst behält.

Würde eine Tantalsäure Titansäure enthalten, so würde bei der Verwandlung in Chlorid das stark rauchende, liquide Titanchlorid entstehen. Durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali ist die Trennung nur unvollständig.

---

96. Wolfram,

$(\dot{Mn}, \dot{Fe}) + \dddot{W}$.

I. Zur bloss qualitativen Zerlegung, zur Darstellung von Wolframsäure, digerirt man das sehr fein geriebene Mineral so lange mit einem Gemische von concentrirter Salzsäure und etwa $\frac{1}{4}$ Salpetersäure, bis es in gelbe pulverförmige Wolframsäure verwandelt ist. Diese wird abfiltrirt, gewaschen, in kaustischem Ammoniak aufgelöst*), die

*) Hierbei bleibt, ausser unzersetztem, nicht fein genug gerie-

Lösung filtrirt und zur Krystallisation verdunstet. Nach dem Glühen an der Luft hinterlässt das Salz reine, gelbe Wolframsäure.

Oder man vermischt das sehr fein geriebene Mineral mit gleich viel kohlensaurem Kali oder ⅔ trocknem kohlensaurem Natron, erhitzt das Gemenge ½ Stunde lang zum Rothglühen und zieht nach dem Erkalten das gebildete wolframsaure Alkali mit Wasser aus*).

Aus dieser Lösung kann die Wolframsäure nur dadurch rein erhalten werden, dass man sie in siedende, nicht zu verdünnte Salzsäure oder Salpetersäure tropfen lässt, (nicht umgekehrt), so dass noch ein Ueberschuss von letzteren bleibt. Auch kann man aus der mit Salzsäure neutralisirten Lösung mit Chlorcalcium wolframsauren Kalk fällen und diesen nach dem Auswaschen durch kochende Salzsäure zersetzen.

Erhält man feines Wolframpulver mit einem Ueberschuss von Chlorcalium längere Zeit in glühendem Fluss und laugt die erkaltete Masse mit Wasser aus, so erhält man wolframsauren Kalk in kleinen, glänzenden Quadratoctändern.

Wird Wolframsäure in einem Strom von Wasserstoffgas schwach geglüht, so entsteht blaues wolframsaures Wolframoxyd, bei stärkerer Hitze entsteht braunes Oxyd, und bei noch stärkerer erhält man reines Metall als graues, krystallinisches Pulver.

---

benem Wolframpulver, eine weisse Substanz ungelöst, die aus Kieselsäure und Niobsäure besteht, von welcher letzteren der Wolfram ungefähr 2 Procent enthält. Sie wird, zur Entfernung der Kieselsäure, wiederholt mit Flusssäure und Schwefelsäure eingedampft, dann mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen und weiter so behandelt, wie beim Columbit angegeben ist.

*) Ist die Lösung grün von mangansaurem Alkali, so zerstört man dieses durch Zufügung von ein wenig Ammoniak und Erwärmen. Bei der Auflösung des zurückbleibenden Eisen- und Mangan-Oxydoxyduls oder der oben erhaltenen Schwefelmetalle in concentrirter Salzsäure bleibt die Niobsäure ungelöst.

II. Zur quantitativen Analyse digerirt man das geschlämmte Mineralpulver mit einem Gemische von 4 Th. concentrirter Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure, bis es vollständig zersetzt ist, verdunstet die Lösung, zuletzt im Wasserbade, zur Trockne, löst das Manganchlorür und Eisenchlorid auf, filtrirt die Wolframsäure ab, wäscht sie mit Alkohol, löst sie in Ammoniak, filtrirt die Niobsäure ab, verdunstet die Lösung, glüht das Salz bei Luftzutritt und wägt die zurückbleibende Wolframsäure.

Aus der vom Alkohol befreiten, mit Wasser verdünnten Lösung der beiden basischen Oxyde werden diese wie Nr. 25 getrennt erhalten. Gewöhnlich enthält sie auch etwas Kalkerde.

Oder man glüht das geschlämmte Mineral mit 3 Th. kohlensaurem Kali in einem Platintiegel, löst die Masse in Wasser, wäscht die zurückbleibenden Oxyde vollständig aus, neutralisirt die Lösung mit Salpetersäure und fällt die Wolframsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul, indem man zuletzt die freie Salpetersäure durch einige Tropfen Ammoniak neutralisirt, so dass ein schwarzer Niederschlag zu entstehen anfängt. Der Niederschlag wird vollständig ausgewaschen, zuletzt mit sehr verdünntem salpetersaurem Quecksilberoxydul, weil er sonst trüb durchläuft, und nach dem Trocknen geglüht, worauf er reine Wolframsäure hinterlässt.

Oder man neutralisirt die Lösung des wolframsauren Alkalis mit Salpetersäure, fällt die Wolframsäure durch essigsaures Bleioxyd, unter Zumischung einiger Tropfen Ammoniak und zersetzt den ausgewaschenen Niederschlag durch Digestion mit Schwefelammonium, wodurch alles Wolfram sich als Schwefelsalz auflöst. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung wird zur Trockne verdunstet und die Masse vorsichtig durch Salpetersäure oxydirt, wieder zur Trockne verdunstet und geglüht.

Das Gemenge von Eisen- und Manganoxyd wird in concentrirter Salzsäure aufgelöst, wobei es gewöhnlich noch

eine kleine Menge von Wolframsäure, Niobsäure und Kieselsäure hinterlässt. Die beiden Oxyde werden dann wie in Nr. 25 getrennt.

---

97. Scheelit,

$\dot{Ca}\,\dddot{W}$.

Das sehr fein geriebene Mineral wird mit concentrirter Salpetersäure digerirt, die Masse fast zur Trockne verdunstet, mit Weingeist vermischt und filtrirt. Die zurückbleibende gelbe Wolframsäure wird mit Weingeist ausgewaschen, geglüht und gewogen. Von der Lösung wird der Alkohol abgedampft, diese mit Ammoniak neutralisirt und der Kalk durch oxalsaures Ammoniak gefällt.

---

98. Gelbbleierz *),

$\dot{Pb}\,\dddot{Mo}$.

Zur Bereitung von Molybdänsäure hat man mehrere Methoden:

1. Das fein gepulverte Erz wird, zur Entfernung von kohlensaurem Zinkoxyd und Eisenoxydul, längere Zeit unter öfterem Umrühren mit verdünnter Salzsäure behandelt, durch Decanthiren gewaschen und hierauf durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure zersetzt. Die Masse wird dann bis zur Trockne verdampft, zerrieben und mit kaustischem Ammoniak digerirt. Hierbei bildet sich unlösliches basisches Chlorblei und molybdänsaures Ammoniak, dessen Lösung abfiltrirt und bis zur Krystallisation verdunstet

*) In deiben Massen billig zu kaufen bei J. P. Biebel in Garmisch bei Partenkirchen (Bayern).

wird. Die Mutterlauge von den Krystallen oder auch die ganze Salzlösung kann man mit Salpetersäure versetzen, zur Trockne verdunsten und die Masse mit Wasser ausziehen, wobei die Molybdänsäure zurückbleibt.

2. Man schmilzt das gepulverte Erz mit gleich viel wasserfreiem kohlensaurem Natron zusammen, giesst die geschmolzene Masse mit der Vorsicht aus, dass das Salz von dem darunter befindlichen Bleioxyd möglichst getrennt wird, löst es in heissem Wasser, fällt die kleine Menge aufgelösten Bleis noch warm mit einem Gemische von kaustischem und kohlensaurem Ammoniak, filtrirt, übersättigt die Lösung mit Salpetersäure, verdunstet zur Trockne, zieht aus der Masse das salpetersaure Natron mit Wasser aus und wäscht die Molybdänsäure vollständig aus.

3. Auch kann man, um die leicht erfolgende Durchbohrung des Tiegels zu vermeiden, das Erz mit einem gleichen Gewicht verkohlten Weinsteins zusammenschmelzen, wobei das Blei metallisch ausgeschieden, aber keine Molybdänsäure reducirt wird.

4. Man schmilzt das gepulverte Erz mit gleich viel geglühtem Weinstein und eben so viel Schwefel zusammen, löst das gebildete Natrium-Sulfomolybdat in Wasser und fällt daraus durch verdünnte Schwefelsäure das Molybdänsulfid. Nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen in einem bedeckten Tiegel hinterlässt es krystallinisches graues Sulfuret, aus welchem wie aus dem Molybdänglanz die Molybdänsäure dargestellt wird. — Auch durch Erhitzen des feingeriebenen Erzes mit Natronlauge und Hinzufügung von Schwefel lässt sich die Molybdänsäure als Schwefelsalz ausziehen, allein es bleibt dann nach der Fällung des MoS^2 durch eine Säure stets noch Molybdän aufgelöst, fällbar durch Schwefelwasserstoff.

5. Man digerirt unter gutem Umrühren das fein gepulverte Mineral mit dem $1\frac{1}{4}$fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, bis es vollkommen weiss geworden ist. Man erhitzt zuletzt bis zum anfangenden Verdampfen der Säure,

lässt erkalten und vermischt den blauen Brei, zur Abscheidung des schwefelsauren Bleioxyds, mit vielem Wasser, decanthirt die Molybdänsäure-Lösung, filtrirt sie und verdunstet sie in einer Porzellanschaale, unter Zusatz von etwas Salpetersäure, bis zur anfangenden Verdampfung der Schwefelsäure. Die Molybdänsäure scheidet sich dabei als weisser Niederschlag ab, daher beständig umgerührt werden muss. Nachdem die meiste Schwefelsäure abgeraucht ist, verdünnt man die Masse mit Wasser, filtrirt die Molybdänsäure ab und wäscht sie gut aus, zuletzt mit salpetersäurehaltigem Wasser. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit und dem Waschwasser erhält man noch etwas Molybdänsäure durch neues Verdunsten. Sie ist frei von Phosphorsäure.

Enthält sie Phosphorsäure, so wird ihre Auflösung in Ammoniak, beim Übersättigen mit Salpetersäure und Erhitzen, gelb und lässt ein gelbes Pulver fallen.

Aus dem molybdänsauren Ammoniak erhält man die Molybdänsäure durch allmäliges Erhitzen des Salzes unter vollem Luftzutritt.

Vollkommen rein erhält man sie stets durch Sublimation, indem man sie im Platintiegel schmilzt, und diesen mit einer Platinschaale bedeckt, die man fortwährend mit Wasser gefüllt erhält.

Zur quantitativen Analyse wird das reine, krystallisirte Mineral fein gerieben, durch Digestion mit Salpetersäure vollständig zersetzt, die Masse mit Ammoniak neutralisirt, darauf mit überschüssigem Schwefelammonium versetzt und damit digerirt. Das gebildete Schwefelblei wird von dem aufgelösten Molybdänsalz abfiltrirt, mit verdünntem Schwefelammonium ausgewaschen, bei 100^0 getrocknet und gewogen. Aus der Auflösung wird das Schwefelmolybdän durch verdünnte Salpetersäure gefällt, auf einem bei 100^0 getrockneten Filtrum abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Dann wird ein bestimmtes Gewicht davon abgenommen und in einer Kugelröhre in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt, bis es keinen Schwefel mehr verliert.

Aus dem zurückbleibenden Gewicht von $Mo\,S^2$, berechnet auf die ganze Menge, erfährt man den Molybdänsäuregehalt.

---

99. Molybdänglanz *),
$Mo\,S^2$.

Das Mineral in kleinen Stückchen wird in einem Rohr von schwer schmelzbarem Glas durch einen langsam hindurch geleiteten Strom von getrockneter Luft zu schwefliger Säure und Molybdänsäure oxydirt, welche letztere sich in farblosen Nadeln sublimirt.

Bei Verarbeitung grösserer Mengen wird das fein geriebene Mineral, am besten gemengt mit einem gleichen Volum reinen Sands, in einem schief liegenden Tiegel bei Glühhitze unter häufigem Umrühren so lange geröstet, bis der Geruch nach schwefliger Säure nicht mehr bemerkbar und die Masse gelb geworden ist.

Aus derselben wird die gebildete Molybdänsäure durch Digestion mit verdünntem Ammoniak ausgezogen und der Rückstand, wenn er noch Schwefelmolybdän enthält, von Neuem geröstet.

Die abfiltrirte Lösung wird, zur Ausscheidung von Kupfer, mit einem oder einigen Tropfen Schwefelammonium versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, die Lösung zur Trockne verdunstet, das Salz wieder in verdünntem Ammoniak gelöst, die zurückbleibenden Unreinigkeiten abfiltrirt und die Lösung zur Krystallisation abgedampft (S. Gelbbleierz).

Auch kann man aus der mit Salpetersäure neutralisirten Auflösung eines molybdänsauren Alkalis die Molybdänsäure durch basisches, salpetersaures Quecksilberoxydul fällen. Der gelbe Niederschlag, nachdem er sich angesammelt hat,

---

*) Bei Franz Holenias Erben in Bleiberg zu haben, die auch Gelbbleierz und rohe Molybdänsäure billig verkaufen.

wird abfiltrirt, mit einer verdünnten Lösung des Quecksilbersalzes gewaschen, getrocknet und geglüht. Auch quantitativ kann auf diese Weise die Molybdänsäure genau bestimmt werden. Der Niederschlag wird auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filtrum abfiltrirt, bei 100° getrocknet und eine bestimmte Menge davon in einer Kugelröhre in einem Strom von Wasserstoffgas gelinde geglüht. Es bleibt dann dunkelbraunes Molybdänoxyd, $Mo O^2$, zurück.

---

100. Vanadinhaltiger Brauneisenstein*),

Zur Ausziehung des Vanadiums, dessen Menge noch nicht 1 Procent zu betragen scheint, wird des feingepulverte Erz mit $\frac{1}{8}$ seines Gewichts Salpeter innig vermischt und in einem Tiegel 1 Stunde lang einer schwachen Glühhitze ausgesetzt. Nach dem Erkalten wird die Masse zerrieben und mit wenigem Wasser ausgekocht.

Die abfiltrirte Lösung ist gelb und enthält vanadinsaures, chromsaures, (molybdänsaures?), arseniksaures, phosphorsaures, salpetrigsaures und kieselsaures Kali und Thonerde.

Sie wird unter starkem Umrühren mit Salpetersäure neutralisirt, jedoch mit der Vorsicht, dass sie noch schwach alkalisch bleibt und dass nicht salpetrige Säure frei wird, welche die Vanadin- und Chromsäure reduciren würde. Der dabei sich abscheidende Niederschlag von Thonerde und Kieselsäure wird abfiltrirt.

Sie wird alsdann mit einer Lösung von Chlorbarium und Ammoniak versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Derselbe besteht aus den Barytsalzen der oben genannten Säuren. Er wird abfiltrirt, gewaschen und

---

*) Dieses Bohnerz, von Haverloh am Harz, kann von der Altenau-Lerbacher Eisenhütten-Administration zu Zellerfeld am Harz bezogen werden. Die Kiste mit 25 Pfund kostet, incl. Verpackung, 10 Gr. (36 Kreuzer).

noch nass mit einem nicht zu grossen Überschuss von verdünnter Schwefelsäure gekocht. Die davon abfiltrirte rothgelbe Säure-Lösung wird mit Ammoniak gesättigt, durch Abdampfen concentrirt und ein Stück Salmiak hineingestellt. In dem Maasse, wie sie sich damit sättigt, scheidet sich vanadinsaures Ammoniak als weisses oder gelbes Krystallpulver ab, welches nach seiner vollständigen Abscheidung abfiltrirt und mit gesättigter Salmiaklösung gewaschen wird. Beim allmäligen Erhitzen unter vollem Luftzutritt hinterlässt es schwarzrothe Vanadinsäure, beim stärkeren Erhitzen zu einem rothen Liquidum schmelzend, welches beim Erkalten sehr krystallinisch erstarrt.

Auch kann man die Lösung, die man durch Auslaugen des mit Salpeter geglühten Eisensteines erhalten hat, mit Salmiak versetzen und kochen, um das freie Alkali zu sättigen und Kieselsäure und phosphorsaure Thonerde zu fällen. Dieser Niederschlag enthält gewöhnlich auch Vanadinsäure, die durch Schmelzen desselben mit gleichviel kohlensaurem Kali und Schwefel in Schwefelsalz verwandelt werden kann, welches man mit Wasser auszieht und woraus man durch verdünnte Schwefelsäure braunes Schwefelvanadium fällt.

Wird dieser Eisenstein mit Borax in einem Kohlentiegel reducirt (siehe Eisen-Schmelzprobe), so erhält man einen wohlgeflossenen, krystallinischen Eisenregulus, welcher Vanadium, Chrom, Arsenik, Phosphor, Silicium und Kohle enthält.

Siehe ferner F r i s c h s c h l a c k e.

---

101. Vanadinbleierz,

$Pb\,Cl + 3\dot{P}b^3\dddot{V}$.

Dieses bis jetzt noch sehr seltene Mineral, von dem es Arten gibt, die kein Chlorblei enthalten, wird in Salpeter-

säure zuerst roth und löst sich dann auf. Wird die Lösung mit Ammoniak und darauf mit überschüssigem Schwefelammonium versetzt und digerirt, so bildet sich Schwefelblei und eine dunkelrothe Flüssigkeit, aus der Säuren dunkelbraunes Schwefelvanadium fällen. Der Niederschlag wird an der Luft geröstet und darauf durch Zusammenschmelzen mit einer kleinen Menge Salpeters in vanadinsaures Kali verwandelt. Dieses wird in wenigem Wasser gelöst und daraus durch hineingestellten Salmiak vanadinsaures Ammoniak gefällt (Siehe Nr. 100).

Durch Schwefelsäure wird das Mineral nur unvollständig zersetzt. Vollständig geschieht es durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali. Bei Behandlung der Masse mit Wasser bleibt das Blei als schwefelsaures Salz zurück, während die Vanadinsäure aufgelöst wird.

Oder man zersetzt das Mineral durch ein Gemische von concentrirter Salzsäure und Alkohol, wäscht das Chlorblei mit Alkohol, dampft von der blauen Vanadinchlorür-Lösung die meiste Säure ab, versetzt sie mit Natronlauge im Überschuss und leitet Chlorgas ein, wodurch das Vanadinoxyd in Vanadinsäure verwandelt wird.

---

102. Chromeisenstein,

$\dot{Fe}\,\ddot{\bar{Cr}}$.

I. Zur bloss qualitativen Zersetzung wird das sehr fein geriebene Mineral mit einem gleichen Gewicht Salpeter und eben so viel kohlensaurem Kali wenigstens $\frac{1}{2}$ Stunde lang einer starken Glühhitze ausgesetzt und aus der Masse nach dem Erkalten das gebildete chromsaure Kali mit Wasser ausgelaugt.

Der Rückstand, Eisenoxyd und variirende Mengen von Thonerde und Magnesia, wird in concentrirter Salzsäure

gelöst, wobei gewöhnlich unzersetztes Mineral ungelöst zurückbleibt, und die 3 Oxyde dann wie in Nr. 81 getrennt.

Die Lösung des chromsauren Kali's enthält gewöhnlich ein wenig Thonerde, Kieselsäure und Mangansäure, zu deren Ausfällung sie mit einer kleinen Menge kohlensauren Ammoniaks versetzt und gekocht wird.

Um zweifach-chromsaures Kali daraus zu erhalten, übersättigt man sie mit Salpetersäure, concentrirt durch Verdunsten und lässt das Salz krystallisiren.

Um chromsaures Bleioxyd daraus zu fällen, sättigt man sie mit Essigsäure und versetzt sie mit essigsaurem Bleioxyd.

Um das Chrom als Chromoxyd daraus abzuscheiden, wird sie mit Schwefelsäure übersättigt, dann so viel schweflige Säure zugemischt, bis die Flüssigkeit smaragdgrün geworden ist, das Chrom im Sieden mit kaustischem Ammoniak gefällt, gewaschen und geglüht.

Oder man sättigt die gelbe Lösung genau mit Salpetersäure und fällt daraus die Chromsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul. Nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen hinterlässt das rothgelbe chromsaure Quecksilberoxydul reines, grünes Chromoxyd.

II. Nach dem obigen Verfahren kann der Chromeisenstein auch quantitativ analysirt und in einem Platintiegel aufgeschlossen werden, wiewohl dabei stets um so mehr unzersetzt bleibt, je weniger fein er gerieben ist. Aus der mit Salpetersäure neutralisirten Lösung wird die Chromsäure am besten durch salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt, der Niederschlag mit einer verdünnten Lösung dieses Salzes ausgewaschen und geglüht. — Sicherer ist folgende Methode:

Man schmilzt das höchst fein geriebene und abgewogene Mineral in einem Platintiegel mit dem 4 fachen Gewicht zweifach-schwefelsauren Kali's zusammen, mit der Vorsicht, dass die anfangs schäumende Masse nicht übersteige. Zuletzt erhitzt man zum Glühen und erhält die Masse längere

Zeit im glühenden Fluss. Die gebildeten Salze sind in Wasser und Säuren kaum löslich, man verwandelt daher das Chromoxyd in chromsaures Alkali, indem man auf die erkaltete Masse im Tiegel ein ungefähr doppelt so grosses Volumen von einem Gemenge von gleichen Theilen Salpeter und kohlensaurem Natron schüttet und diese Masse dann bis zum vollkommnen Fluss erhitzt.

Nach dem Erkalten wird das chromsaure Kali mit heissem Wasser ausgezogen und der Rückstand von Eisenoxyd, Thonerde und Magnesia vollkommen ausgewaschen, die dann in concentrirter Salzsäure aufgelöst und wie in Nr. 81 getrennt werden.

Die Lösung des chromsauren Kali's wird mit Salzsäure übersättigt, zum Sieden erhitzt, und so lange während dessen tropfenweise mit Alkohol versetzt, bis sie sich smaragdgrün gefärbt hat, worauf das Chromoxyd durch kaustisches Ammoniak gefällt und nach dem Glühen als solches gewogen wird.

---

103. Chromsaures Bleioxyd,

$\dot{Pb}\dddot{Cr}$.

(Chromgelb, oft versetzt mit weissem Thon, mit $\dot{Ba}\dddot{S}$, $\dot{Ca}\ddot{C}$, $\dot{Ca}\dddot{S}$, $\dot{Pb}\dddot{S}$).

I. Reines chromsaures Bleioxyd muss bei der Analyse die nach der Formel berechnete Menge von Bleioxyd und Chromsäure geben.

Zur Analyse wird es mit einem Gemische von rauchender Salzsäure und Alkohol digerirt, wodurch eine grüne Lösung von Chromchlorid entsteht und das Blei als weisses Chlorblei ungelöst abgeschieden wird. Letzteres wird auf einem bei 100° getrockneten Filtrum abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Nachdem aus der mit Wasser vermischten Lösung der Alkohol verdunstet

worden ist, wird aus der Lösung das Chromoxyd durch Ammoniak gefällt, zum Sieden erhitzt, abfiltrirt und nach dem Glühen gewogen.

II. Zur bloss qualitativen Analyse eines mit den oben genannten Substanzen versetzten Chromgelbs beginnt man, wie oben, mit Alkohol und Salzsäure, nur dass man von letzterer, damit der Thon unangegriffen bleibt, nur möglichst wenig anwendet.

Aus der Lösung wird durch Ammoniak das Chromoxyd gefällt; jedoch fällt stets Kalk damit nieder. Um sie scharf zu trennen, müssen beide in der Wärme durch ein Gemische von kaustischem und kohlensaurem Ammoniak gefällt werden. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag mit dem 3fachen Gewicht eines Gemenges von kohlensaurem und salpetersaurem Kali geschmolzen und die Masse mit Wasser behandelt, welche das gebildete chromsaure Kali auflöst und der kohlensaure Kalk zurücklässt.

Auch kann man den noch nassen Niederschlag mit unterchlorigsaurem Natron digeriren, wodurch das Chromoxyd in chromsaures Salz verwandelt und aufgelöst wird, der kohlensaure Kalk aber ungelöst bleibt. Zuletzt erhitzt man zum Sieden, um das Bicarbonat zu zerstören.

Aus dem Rückstand, welcher aus Thon, schwefelsaurem Kalk, Baryt und Blei bestehen kann, wird der Gyps vollständig durch Wasser ausgewaschen. Auch kann man dazu eine Kochsalz- oder Salmiak-Lösung anwenden, weil der Gyps darin viel löslicher ist. Aus der Lösung wird entweder die Schwefelsäure durch Barytsalz, oder der Kalk durch oxalsaures Salz gefällt.

Aus dem Rückstand wird das schwefelsaure Bleioxyd durch Digestion mit, überschüssiges Ammoniak enthaltendem, weinsaurem Ammoniak ausgezogen und das Blei aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff oder chromsaures Kali gefällt.

Das zuletzt bleibende Gemenge von Thon und schwefelsaurem Baryt wird mit concentrirter Schwefelsäure bis zum

Verdampfen der meisten überschüssigen Säure erhitzt, die schwefelsaure Thonerde mit Wasser ausgezogen und die Thonerde daraus durch Ammoniak gefällt.

Das zurückbleibende Gemenge von schwefelsaurem Baryt und Kieselsäure wird zur Ausziehung der letzteren mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron gekocht, woraus dann die Kieselsäure durch Salmiak gefällt werden kann. Der Rückstand ist kohlensaurer Baryt mit mehr oder weniger unzersetztem schwefelsaurem Baryt (S. Nr. 15).

Eine gute Methode, in einem käuflichen Chromgelb den Gehalt an Chromsäure, also an chromsaurem Bleioxyd, zu bestimmen, beruht darauf, dass man die Chromsäure mit Oxalsäure zu Chromoxyd reducirt und die Menge der sich bildenden Kohlensäure bestimmt.

Es geschieht diess ganz so wie bei der Braunsteinprobe in dem zur quantitativen Kohlensäure-Bestimmung eingerichteten Apparat, indem man zu dem mit der Lösung von oxalsaurem Kali vermischten abgewogenen Chromgelb Schwefelsäure hinzufliessen lässt. 10 Gewichtstheile Kohlensäure zeigen 7,6 Chromsäure oder 24,5 reines chromsaures Bleioxyd an. 100 reines Chromgelb müssten also 40,4 Kohlensäure geben.

---

104. Uranpecherz,

$\dot{U}\,\dddot{\bar{U}}$,

(mit fremden, in der Menge variirenden Beimengungen, enthaltend Kieselsäure, Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Kupfer, Wismuth, Blei, Mangan, Arsenik, Antimon, Schwefel, Kalk und Magnesia, zuweilen auch Selen und Vanadium).

D a r s t e l l u n g v o n r e i n e m U r a n o x y d. Das fein geriebene Mineral wird mit mäsig verdünnter Schwefelsäure unter allmäligem Zusatz von Salpetersäure digerirt, bis es in ein weisses Pulver verwandelt und zum Theil

aufgelöst ist. Alsdann wird die meiste überschüssige Schwefelsäure abgeraucht, die Masse mit vielem Wasser aufgeweicht und digerirt und die Lösung nach dem Erkalten und nachdem sich der weisse Rückstand abgesetzt hat, abfiltrirt.

Dieser Rückstand besteht aus Kieselsäure, schwefelsaurem Bleioxyd und basischem schwefelsaurem und arseniksaurem Wismuthoxyd.

Die Lösung wird alsdann bis ungefähr 60° erhitzt und bei dieser Temperatur längere Zeit hindurch Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet, indem man sie zuletzt, während der Einleitung, bis zur gewöhnlichen Temperatur erkalten und sich mit dem Gas sättigen lässt, womit gesättigt man sie bedeckt 24 Stunden lang stehen lässt. Hierauf lässt man in gelinder Wärme das Gas abdunsten und filtrirt den Niederschlag ab.

Dieser enthält das Arsenik, Antimon, Kupfer, und noch etwas Blei und Wismuth.

Die Flüssigkeit wird dann zum Sieden erhitzt und während dessen allmälig mit rauchender Salpetersäure versetzt, bis alles Eisenoxydul- wieder in Oxyd-Salz verwandelt und sie wieder rein gelb geworden ist. Sie wird dann durch einen Überschuss von kaustischem Ammoniak gefällt und der braungelbe Niederschlag abfiltrirt.

Ein Theil des Nickels, Kobalts, Zinks, des Kalks und der Magnesia bleiben aufgelöst, ein anderer Theil aber wird mit dem Uranoxyd und Eisenoxyd gefällt.

Nachdem der Niederschlag ausgewaschen ist, wird er mit einer vorher heiss gemachten, ziemlich concentrirten und mit kaustischem versetzten Lösung von kohlensaurem Ammoniak übergossen und damit weiter erwärmt, bis er das Ansehen von Eisenoxydhydrat angenommen hat. Die gebildete Uranauflösung wird dann noch warm und rasch abfiltrirt und der Rückstand von uranhaltigem Eisenoxydhydrat ausgewaschen, indem man das Waschwasser für sich auffängt.

Die gelbe oder von Kobalt röthlichgelbe Lösung setzt, wenn sie concentrirt genug war, beim Erkalten und nach längerer Ruhe, eine Krystallisation von reinem kohlensaurem Uranoxyd-Ammoniak ab, welches gesammelt und einige Mal mit kaltem Wasser abgewaschen wird. Nach dem Glühen hinterlässt es reines, dunkelgrünes Uranoxyd-Oxydul.

Die Mutterlauge, nebst dem damit vermischten Waschwasser, wird vorsichtig tropfenweise so lange mit farblosem Ammonium-Sulfhydrat versetzt, als noch ein schwarzbrauner Niederschlag entsteht, der sogleich abfiltrirt wird.

Der Niederschlag besteht aus den Sulfureten von Kobalt, Nickel und Zink.

Die abfiltrirte gelbe Lösung wird dann so lange zum Sieden erhitzt, bis das meiste Ammoniaksalz verflüchtigt und alles Uranoxyd gefällt ist.

Der rein gelbe Niederschlag, uransaures Ammoniak, wird abfiltrirt und, wenn er milchig durch das Filtrum zu gehen anfängt, mit Salmiaklösung ausgewaschen.

Nach dem Glühen hinterlässt er dunkelgrünes Uranoxyd-Oxydul. Durch Digestion mit verdünnter Salzsäure kann aus diesem ein Gehalt an Kalk und Magnesia ausgezogen werden.

Um aus dem uransauren Ammoniak Uranoxydul zu bereiten, wird es in Salzsäure gelöst, die Lösung mit einem Überschuss von reinem Salmiak und ungefähr eben so viel reinem Kochsalz versetzt, zur Trockne verdampft und die Masse in einem bedeckten Tiegel bis zur Verflüchtigung des Salmiaks, zuletzt bis zum Schmelzen des Kochsalzes erhitzt. Bei Auflösung derselben in Wasser bleibt das Uranoxydul als schweres krystallinisches Pulver zurück. Das Kochsalz dient nur zum Schutz gegen den Zutritt der Luft. Bei kleinen Mengen glüht man das uransaure Ammoniak, löst das Oxyd-Oxydul in Salzsäure unter Zutropfung von Salpetersäure, mischt zur Bildung von $U^2 O^2 Cl + K Cl$, Chlorkalium hinzu, verdampft zur Trockne und glüht das gelbe Salz in einem Strom von Wasserstoffgas.

Um aus dem Eisenoxydhydrat die damit chemisch verbundene kleine Menge Uranoxyds zu gewinnen, wird dasselbe in der kleinsten erforderlichen Menge Salzsäure aufgelöst, die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt und unter Umrühren in ein Gemenge einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak und Ammonium-Sulfhydrat getropft, wodurch alles Eisen als Schwefeleisen abgeschieden, das Uranoxyd aufgelöst wird. Durch Kochen der abfiltrirten Lösung wird es gefällt.

Oder man reducirt das Eisenoxyd in Wasserstoffgas und lässt die reducirte pyrophorische Masse unmittelbar in verdünnte Salzsäure fallen, welche das Eisen auflöst, das Uran als Oxydul zurücklässt.

Einen Selen-, Arsenik- und Vanadium-Gehalt im Uranpecherz findet man durch Glühen desselben mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts eines Gemenges von kohlensaurem Natron und Salpeter. Wasser zieht dann selen-, vanadin- und arseniksaures Alkali aus.

---

105. Selenhaltiger Schwefelsäure-Schlamm *).

(Schwefelsaures Bleioxyd mit Selen, Selenquecksilber, selen- und selenigsauren Salzen etc.)

Die trockne röthliche Masse wird mit einem Gemische von ungefähr gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser zum dünnen Brei angerührt und längere Zeit bis zum Sieden erhitzt, indem man zur Oxydation des freien Selens zuweilen etwas concentrirte Salpetersäure oder chlorsaures Kali zugibt, bis alle röthliche Farbe verschwunden ist.

Die Masse wird dann mit Wasser verdünnt und die

---

*) Bildet sich in den Bleikammern bei Erzeugung der schwefligen Säure durch Rösten selenhaltiger Erze (Schwefelmetalle). Aus der Communion-Schwefelsäure-Niederlage zu Goslar am Harz zu beziehen.

Flüssigkeit abfiltrirt. Letztere enthält nun ausser Eisen, Kupfer, Quecksilber und ein wenig Blei, alles Selen als Selensäure und selenige Säure aufgelöst. Man löst darin ungefähr halb so viel Kochsalz auf, als der Selenschlamm betrug, oder mischt ungefähr $\frac{1}{4}$ Volum roher rauchender Salzsäure hinzu und kocht sie bis zu etwa $\frac{1}{4}$ ihres Volums ein. Durch die Salzsäure wird hierbei die Selensäure zu seleniger Säure reducirt.

Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit von etwa abgesetztem schwefelsauren Kali und Kochsalz abgegossen, diese einige Mal mit Wasser abgewaschen und die Flüssigkeit dann mit schwefligsaurem Gas gesättigt, entwickelt aus einem Gemenge von Kohlenpulver und concentrirter Schwefelsäure.

Das Selen wird hierdurch mit schön rother Farbe gefällt. Man befördert seine Abscheidung durch Digestion, zuletzt durch $\frac{1}{4}$stündiges Kochen, wodurch es schwarz wird und sich dicht und schwer ansammelt. Es wird gut gewaschen und getrocknet.

Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird nochmals mit roher Salzsäure zum Sieden erhitzt und nochmals mit schwefliger Säure behandelt, für den Fall sie noch Selen enthalten sollte.

Das erhaltene Selen enthält ausser geringen Mengen von Blei, Kupfer und Eisen namentlich noch Quecksilber. Bei der Destillation aus einer kleinen Retorte oder einer unten zugeschmolzenen, knieförmig gebogenen Röhre bleiben die ersten als Selenmetalle zurück.

Zur Befreiung von Quecksilber wird das destillirte Selen in Königswasser aufgelöst, die meiste überschüssige Säure abgedampft, so dass keine Salpetersäure bleibt, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron übersättigt, zur Trockne verdunstet und die Salzmasse zur Verflüchtigung des Quecksilbers zum Glühen erhitzt.

Nachdem man sie wieder in Wasser aufgelöst hat, wird

sie mit Salzsäure gekocht und das Selen dann wieder durch schweflige Säure gefällt.

Auch kann man die geglühte Salzmasse mit ungefähr gleich viel Salmiak vermischen und in einer Retorte bis zur Sublimation des meisten Salmiaks erhitzen, wodurch ebenfalls das Selen reducirt wird und bei Auflösung der Salzmasse in Wasser zurückbleibt.

Aus dem Selenschlamme kann man das Selen auch dadurch ausziehen und sogleich frei von Quecksilber erhalten, dass man ihn mit einer gleichen Gewichtsmenge kohlensauren Natrons und ungefähr $\frac{1}{4}$ Salpeter in einem Tiegel zusammenschmilzt. Wenn die Masse ruhig fliesst, giesst man das geschmolzene Salz so aus, dass es sich von dem darunter befindlichen Bleioxyd möglichst trennt, löst es in Wasser, sättigt mit Schwefelsäure, filtrirt das dabei niederfallende schwefelsaure Bleioxyd ab und behandelt dann die Flüssigkeit wie oben mit Salzsäure und schwefliger Säure, wobei es nothwendig ist, dass alle Salpetersäure vom Salpeter ausgetrieben oder zerstört werde, weil sonst nicht alles Selen gefällt wird. Oder man sättigt die Lösung der geschmolznen Salzmasse mit Salzsäure, mischt Salmiak hinzu, verdunstet zur Trockne und erhitzt die Masse in einer Retorte bis zur anfangenden Sublimation des Salmiaks, wodurch alles Selen reducirt wird.

---

106. Selen-Flugstaub*),

(Selen mit Selenmetallen und Kohle, Sand etc.)

Die schwarze, durch Schwefelsäure nasse Masse wird vollständig ausgewaschen, stark getrocknet und aus einer

*) Sammelt sich im Schornstein bei der Röstung der Kupfererze im Mansfeldschen. Enthält im ausgewaschenen, getrockneten Zustand 30 bis 40 Procent Selen. Durch gefällige Vermittelung des Hrn. Dr. Böttger in Eisleben zu kaufen.

Porzellan- oder beschlagenen Glasretorte bei gutem Feuer, zuletzt bis zum Erweichen der letzteren, destillirt, wobei das meiste Selen rein übergeht.

Der Rückstand, aus Selenmetallen, Kohle und Unreinigkeiten bestehend, wird in Salzsäure, mit allmäligem Zusatz von Salpetersäure, aufgelöst, aus der Lösung Kupfer und Eisen heiss durch kaustisches Natron gefällt, die Lösung abfiltrirt und das Selen daraus entweder durch Sättigen mit schwefliger Säure gefällt oder dadurch reducirt, dass man sie mit Salmiak im Ueberschuss versetzt, zur Trockne verdunstet und die Masse bis zur anfangenden Sublimation des Salmiaks erhitzt, worauf das Alkalisalz ausgewaschen wird. — Würde man unmittelbar aus der kupferhaltigen Lösung das Selen durch schweflige Säure fällen, so würde es mehr oder weniger kupferhaltig niederfallen.

Um einen Schwefelgehalt im Selen zu entdecken und davon zu trennen, löst man es in sehr concentrirter Salpetersäure, vermischt die Lösung mit Salzsäure, erhitzt einige Zeit zum Sieden und fällt die Schwefelsäure durch Chlorbarium. Aus der abfiltrirten Lösung wird der überschüssige Baryt durch Schwefelsäure gefällt, das Selen nachher durch schweflige Säure.

Um selenige Säure zu bereiten, löst man das Selen in Salpetersäure, verdunstet vorsichtig zur Trockne und sublimirt die Säure in einer Retorte.

Um Selensäure zu bereiten, sättigt man die selenige Säure mit reinem kohlensaurem Kupferoxyd und leitet in die Masse so lange Chlorgas, bis alles selenigsaure Salz aufgelöst ist. Die Lösung wird dann wieder mit kohlensaurem Kupferoxyd gesättigt, durch Abdampfen concentrirt und das selensaure Kupferoxyd durch Alkohol gefällt, worin das Kupferchlorid gelöst bleibt. Ersteres wird mit Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst und das Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas gefällt.

---

107. Selenblei,

Pb Se.

Die Analyse geschieht am besten, wie die der Fahlerze (Nr. 63), durch Chlorgas. Nach der Zersetzung wägt man die Kugel wieder und bekommt so den Bleigehalt. Das Selen verflüchtigt sich meist als festes Chlorid; nur anfangs geht etwas liquides Chlorür über. Man leitet es in Wasser, welches man zuletzt möglichst mit Chlorgas sättigt, um alle selenige Säure in Selensäure zu verwandeln. Diese wird dann, wie Schwefelsäure, durch Chlorbarium gefällt und der Selengehalt als selensaurer Baryt bestimmt.

Hat man Selenmetalle verbunden oder gemengt mit Schwefelmetallen, wie z. B. das natürliche Selenquecksilber, welches Schwefelquecksilber enthält, so können die bei der Analyse gebildete Schwefelsäure und Selensäure zusammen durch Chlorbarium gefällt werden; der Niederschlag wird geglüht und gewogen. In einer Kugelröhre wird darauf eine abgewogene Menge in einem Strom von trocknem Wasserstoffgas erhitzt, wodurch der selensaure Baryt mit grosser Leichtigkeit zu Selenbarium reducirt wird, während der schwefelsaure Baryt unverändert bleibt. Das Selenbarium wird dann mit verdünnter Salzsäure ausgezogen.

Ganz auf dieselbe Weise werden die anderen als Mineralien vorkommenden Selenmetalle, das Selen-Silberblei, das Selen-Kobaltblei und das Selen-Quecksilberblei analysirt.

Um aus dem an mehreren Orten am Harz vorkommenden Selenblei das Selen zu gewinnen, pulvert man das Erz, zieht mit verdünnter Salzsäure den beigemengten Kalkspath und Spatheisenstein aus, vermischt es, nach dem Auswaschen und Trocknen, sehr innig mit dem gleichen Gewicht kohlehaltigen kohlensauren Kali's (geglühten Weinsteins). und setzt dieses Gemenge, bedeckt mit grobem Kohlenpulver, in einem verklebten Tiegel eine Stunde lang einer mäsigen Rothglühhitze aus. Nach dem Erkalten wird die Masse, die nun alles Selen als Selenkalium enthält, in einer

warmen Reibschale rasch zerrieben, in ein Filtrum auf einen Trichter gelegt, mit wohl ausgekochtem, heissem Wasser übergossen und damit so lange gewaschen, als das Wasser noch gefärbt abläuft, indem man den Trichter stets mit Wasser vollgefüllt erhält, damit die Masse nicht mit der Luft in Berührung komme.

Die bierroth gefärbte Lösung von Selenkalium fängt sogleich an, auf der Oberfläche eine Haut von Selen abzusetzen, dèssen ganze Menge nach einigen Tagen in Gestalt dünner, röthlichschwarzer Krusten abgeschieden wird. Nur eine kleine Menge bleibt oxydirt aufgelöst. Es kann nachher durch Vermischung der Flüssigkeit mit schwefliger Säure und Salzsäure und Erhitzen gefällt werden.

Da das Selenblei häufig Selensilber beigemengt enthält, so kann man die kohlige Masse von der Auslaugung des Selenkaliums mit kohlensaurem Kali und etwas Salpeter zusammenschmelzen. Man erhält dadurch einen Regulus von silberhaltigem Blei, aus dem man das Silber am besten durch Abtreiben erhalten kann.

---

108. Roheisen.

Bei Aufsuchung und Bestimmung der darin enthaltenen fremden Körper, deren Gesammtmenge gewöhnlich nur 5 Procent beträgt, ist es am besten für die meisten besondere Mengen von Eisen anzuwenden.

1. Kohlenstoff. Den ganzen Gehalt findet man, wenn man das sehr fein gefeilte Eisen, nach Art der organischen Analysen, in einem Porzellanschiffchen in einem langsamen Strom von reinem Sauerstoffgas verbrennt und das sich bildende Kohlensäuregas in einem gewogenen Kaliapparat condensirt.

Den ganzen Kohlenstoffgehalt erhält man ferner, wenn man das Eisen mit 5 Theilen Jod und Wasser auflöst, den

Rückstand durch Asbest abfiltrirt und denselben in Sauerstoffgas verbrennt oder auch in einem geeigneten Apparat mit etwa der 6fachen Menge zweifach-chromsauren Kalis und überschüssiger mäsig concentrirter Schwefelsäure erhitzt, wodurch aller Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydirt wird. Auf gleiche Weise kann man unmittelbar das Eisen selbst behandeln.

Eine andere Menge Eisenfeile wird in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, wobei der chemisch gebundene Kohlenstoff als Kohlenwasserstoff fortgeht, der als Graphit beigemengte zurückbleibt. Hierbei kann das Gas durch eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd geleitet und durch die Fällung von Schwefelblei die Gegenwart von Schwefel entdeckt werden.

Der in der Säure unlösliche Rückstand wird vollständig ausgewaschen, bei 200^0 getrocknet und wie oben in Sauerstoffgas verbrannt. Aus der Kohlensäure-Menge berechnet man den Graphitgehalt.

2. Kiesel. Man löst den Rückstand von der ersten Kohlenstoffbestimmung, welcher allen Kiesel als Kieselsäure enthält, in concentrirter Salzsäure auf, verdunstet die Lösung im Wasserbade zur Trockne, digerirt die Masse mit verdünnter Salzsäure und filtrirt die Kieselsäure ab.

3. Phosphor. Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Lösung wird die Phosphorsäure wie in Nr. 22 abgeschieden. Enthält das Eisen Arsenik, so bekommt man es als Arseniksäure bei der Phosphorsäure.

Oder man löst eine grössere Menge Eisen in Königswasser, fällt mit Ammoniak, filtrirt den Niederschlag ab, trocknet ihn (ohne auszuwaschen), vermischt ihn mit ungefähr dem gleichen Gewicht kohlensauren Natron, erhitzt $\frac{1}{2}$ Stunde zum Glühen, zieht die Masse vollständig mit Wasser aus, concentrirt die Flüssigkeit und fällt die Phosphorsäure wie in Nr. 9.

Weniger genau erhält man den Phosphorgehalt, wenn man das fein gefeilte Eisen mit 2 Th. Salpeter und 1 Th.

kohlensaurem Natron zum Glühen erhitzt, die Masse mit Wasser auslaugt, die Lösung mit Salzsäure und dann mit kaustischem Ammoniak übersättigt und mit schwefelsaurer Magnesia fällt.

4. Arsenik. Die Gegenwart desselben entdeckt man, wenn man Roheisen in verdünnter Schwefelsäure auflöst und den abfiltrirten schwarzen Rückstand mit Schwefelammonium digerirt. Aus der abfiltrirten Lösung wird dann durch verdünnte Schwefelsäure Schwefelarsenik gefällt. Man löst den Niederschlag in Königswasser, dunstet die Salpetersäure ab und reducirt das Arsenik im Marsh'schen Apparat.

Die vom schwarzen Rückstand abfiltrirte Eisenlösung wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt, mit einigen Tropfen Eisenchlorid und dann mit essigsaurem Natron versetzt, wodurch arseniksaures Eisenchlorid ausgeschieden wird, leicht zersetzbar durch Schwefelammonium.

Zur quantitativen Bestimmung des Arseniks löst man das Roheisen in Salzsäure unter allmäligem Zusatz von Salpetersäure auf, filtrirt die Lösung von der Kohle ab, erhitzt sie mit schwefliger Säure, bis alles Chlorid in Chlorür verwandelt und alle schweflige Säure ausgetrieben ist, und sättigt sie dann mit Schwefelwasserstoffgas. Nachdem sie 24 Stunden lang damit gesättigt und verschlossen stehen geblieben ist, lässt man das Gas abdunsten und filtrirt den Niederschlag ab.

5. Kupfer. Es ist in dem vorhergehenden Schwefelwasserstoff-Niederschlag enthalten. Nach dem Trocknen wird er in einer Röhre destillirt, worauf das Schwefelkupfer zurückbleibt. Oder man zieht das Schwefelarsenik mit Kalilauge, am vollständigsten mit Einfach-Schwefelkalium aus.

6. Mangan. Die in 4 vom Schwefelwasserstoff-Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt und das Eisenoxydul durch Zusatz von etwas chlorsaurem Kali oder unterchlorigsaurem Natron vollständig oxydirt. Hier-

auf werden Eisenoxyd und Manganoxydul wie in Nr. 25 durch Natron Bicarbonat getrennt.

7. Aluminium. Die Thonerde ist in dem so gefällten Eisenoxyd enthalten und kann davon wie in Nr. 21 getrennt werden.

8. Magnesium und Calcium bleiben mit dem Manganoxydul in der durch Natron-Bicarbonat gefällten Flüssigkeit (Siehe Nr. 25).

9. Chrom und Vanadium. Man glüht eine grössere Menge Eisenfeile mit 2 Th. Salpeter und 1 Th. kohlensaurem Natron, zieht mit Wasser aus und verfährt wie in Nr. 100, wobei auch Phosphorsäure und Arseniksäure gesucht werden können. Sicherer ist es, hierzu den kohligen Rückstand von der Auflösung einer grösseren Menge von Eisen in verdünnter Schwefelsäure anzuwenden.

10. Molybdän. Zuweilen wird es mit dem Arsenik aus dem schwarzen kohligen Rückstand durch Schwefelammonium ausgezogen und aus der Lösung durch Säure mit dem Schwefelarsenik gefällt. Destillirt man dieses in einer Röhre, so bleibt das Schwefelmolybdän zurück. Molybdänreichere Eisensauen löst man in Königswasser und fällt das Molybdän durch Schwefelwasserstoffgas, indem man gleichzeitig in die saure Lösung Zink stellt, wodurch die Fällung vollständig geschieht.

11. Schwefel. Approximativ bestimmt man ihn bei der Auflösung des Eisens in verdünnter Schwefelsäure als Schwefelwasserstoff wie in 1. Oder man hat ihn wie in 3 und 6 als Schwefelsäure in Auflösung und fällt ihn durch Chlorbarium. Oder man löst eine grössere Menge Eisen in Königswasser und fällt die gebildete Schwefelsäure aus der verdünnten Lösung durch Chlorbarium.

12. Nickel und Kobalt findet man, wenn man die durch Schwefelwasserstoff vom Kupfer befreite Lösung wieder höher oxydirt und das Eisenoxyd durch Vermischen mit kohlensaurem Baryt fällt, worauf Nickel und Kobalt durch farbloses Schwefelammonium gefällt werden.

Zur Nachweisung der meisten fremden Einmengungen bedient man sich am besten des bei der Auflösung des Eisens in verdünnter Schwefelsäure bleibenden schwarzen Rückstandes, den man sich leicht in Menge verschaffen kann. Er enthält Kieselsäure, Kieseloxyd *), Kohle, Kohlenstoffeisen, Phosphor- und Arsenik-Eisen, Chrom- und Vanadin-Eisen, Molybdän etc.

Mit dem ganzen Gehalt an Kohlenstoff (und Phosphor, Arsenik, Chrom etc.?) im Eisen verschafft man sich ihn, wenn man die feine Eisenfeile mit Wasser und Jod oder Brom oder mit einer Lösung von Kupferchlorid digerirt, wodurch alles ungebundene Eisen aufgelöst und dafür Kupfer gefällt wird. Nachdem man die Flüssigkeit abgegossen hat, wird er, ohne Luftzutritt, mit einer neutralen Eisenchloridlösung digerirt und dadurch wieder alles Kupfer ausgezogen.

Kali, mit diesem Rückstand digerirt, nimmt einen neu gebildeten braunen Huminkörper auf, ausserdem Phosphorsäure, Arseniksäure und Kieselsäure. Fast die ganze Menge der Kieselsäure kann daraus bestimmt werden.

Auch ist zu versuchen, diesen Rückstand durch Glühen in Chlorgas zu analysiren.

---

109. Frischschlacke,

krystallisirt = $\dot{Fe}^{3}\,\dddot{Si}$.

Die Analyse ausgesuchter reiner Krystalle ist einfach und leicht, da sie wesentlich nur aus Eisenoxydul und Kieselsäure bestehen. Sie werden fein gerieben und mit concentrirter Salzsäure und etwas Salpetersäure bis zur voll-

*) Daher er mit Natronlauge oder Ammoniak stark Wasserstoffgas entwickelt.

ständigen Gelatinirung zersetzt, indem man ganz so verfährt, wie bei der Analyse des Lievrits. Das erhaltene Eisenoxyd wird als Eisenoxydul berechnet.

Viel umständlicher und schwieriger ist die quantitative Analyse gewöhnlicher, derber Frischlacke, die, ausser der obigen Haupt-Verbindung, kleine, variirende Mengen der Oxydule von Kupfer, Nickel, Kobalt und Mangan, ferner Chromoxyd, Molybdänoxyd, Vanadinoxyd, Thonerde, Kali, Kalk, Magnesia, Arseniksäure und Phosphorsäure enthalten kann.

Mehrere von diesen Bestandtheilen lassen sich nur durch eine qualitative Analyse und mit Anwendung grosser Mengen der Schlacke auffinden. Man verfährt folgendermaassen:

1 Pfund möglichst fein gepulverter Schlacke wird mit der halben Menge Salpeter und eben so viel kohlensauren Kali's innig vermischt und in einem Tiegel 1 Stunde lang einer mäsigen Glühhitze ausgesetzt. Die Masse wird fein gepulvert, mit Wasser ausgekocht, die Lösung abfiltrirt und der Rückstand einige Male mit heissem Wasser ausgewaschen.

Die Lösung kann — ausser salpetrigsaurem und kohlensaurem Alkali, — Vanadinsäure, Chromsäure, Molybdänsäure, Arseniksäure, Phosphorsäure, Kieselsäure und Thonerde enthalten. Eine gelbe Farbe derselben verräth einen Gehalt an Chromsäure.

Die Lösung wird genau mit Salpetersäure übersättigt, so dass sie noch schwach alkalisch bleibt, und der entstehende Niederschlag von Kieselsäure und Thonerde abfiltrirt. Eine gelbe Färbung, die sie hierbei annimmt, verräth einen Gehalt an Vanadinsäure. Die Flüssigkeit wird dann zur Krystallisation abgedampft und der grösste Theil des salpetersauren Alkalis an einem möglichst kalten Ort heraus krystallisiren gelassen. Die Mutterlauge wird von den Krystallen abgegossen, diese einige Mal mit wenigem, ganz kaltem Wasser abgespült, dieses zu der Mutterlauge gemischt und letztere dann mit essigsaurem Bleioxyd ver-

setzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Er enthält alle die oben genannten Substanzen, gebunden an Bleioxyd. Es wird abfiltrirt und ein Paar Mal gewaschen.

Durch Behandeln mit Schwefelsäure lassen sich Chromsäure und Vanadinsäure nicht vollständig vom Bleioxyd trennen. Der Niederschlag wird daher noch feucht mit einem Gemische von rauchender Salzsäure und starkem Alkohol übergossen und damit bis nahe zum Sieden erhitzt, wodurch alles Blei und die Kieselsäure unlöslich abgeschieden, und die Metallsäuren in grüne Chlorüre verwandelt und nebst der Phosphorsäure und Arseniksäure aufgelöst werden. Das Chlorblei wird abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen, die grüne Lösung bis zum Syrup abgedampft, mit einem kleinen Überschuss von concentrirter Kalilauge vermischt und Chlorgas hineingeleitet, bis sich die Metalloxyde wieder mit gelber Farbe als Säuren aufgelöst haben *). Die Lösung wird darauf mit Ammoniak gesättigt, durch Abdampfen möglichst concentrirt und nach dem Erkalten ein Stück Salmiak hineingestellt, hinreichend gross, um nicht ganz aufgelöst zu werden. Hierdurch wird die Vanadinsäure als Ammoniaksalz in Gestalt eines weissen oder gelben, krystallinischen Pulvers fast vollständig gefällt. Nach 24 Stunden wird es abfiltrirt und mit einer gesättigten Salmiaklösung, zuletzt mit Weingeist ausgewaschen. Durch Auflösen in siedendem Wasser, mit Zusatz von etwas Ammoniak, kann es gereinigt werden **).

*) Hierbei kann sich phosphorsaure Thonerde abscheiden, die für sich zu analysiren ist (S. Nr. 19).

**) Es wäre möglich, dass sich bei Anwesenheit von Molybdän die gelbe Verbindung von Phosphorsäure, Molybdänsäure und Ammoniak mitgefällt hätte. Sie ist in verdünnter heisser Salpetersäure unlöslich. Man könnte diesen Umstand benutzen, um gleich von vorne herein aus der mit Chlor behandelten Flüssigkeit die Molybdänsäure auszuscheiden. Man würde die Flüssigkeit mit Ammoniak und darauf mit einem kleinen Überschuss von Salpetersäure versetzen und kochen, wodurch sich die Verbindung als gelbes Pulver abscheiden würde.

Nach dem Trocknen wird es auf einer flachen Platinschaale zur Austreibung des Ammoniaks ganz allmälig erhitzt und die zurückbleibende Vanadinsäure bei schwacher Glühhitze geschmolzen. Ist sie rein, so erstarrt sie beim Erkalten zu einer dunkel braunrothen, sehr krystallinischen Masse.

Die vom vanadinsauren Ammoniak abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak und darauf mit einer Lösung von Chlormagnesium vermischt, wodurch alle Phosphorsäure und Arseniksäure gefällt werden. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag der Doppelsalze abfiltrirt, mit verdünntem Ammoniak gewaschen, in Salzsäure gelöst, die Lösung bis zu 50° erwärmt und durch eingeleitetes Schwefelwasserstoffgas das Arsenik gefällt. Aus der vom Schwefelarsenik abfiltrirten Flüssigkeit kann dann die Phosphorsäure durch Ammoniak wieder als Doppelsalz gefällt werden.

Die vom Magnesia-Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit, welche noch die Chromsäure und Molybdänsäure enthält, wird mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und erwärmt, wodurch das Chrom als grünes Oxyd gefällt wird.

Aus der davon abfiltrirten Lösung wird das Molybdän durch verdünnte Schwefelsäure als braunes Schwefelmolybdän gefällt, welches beim Erhitzen in einer Röhre schwarzes, metallglänzendes $Mo\,S^2$ hinterlässt.

Von dem nach dem Glühen mit Salpeter und Alkali und Auslaugen zurückbleibenden Eisenoxyd wird ein Theil durch Digestion in concentrirter Salzsäure aufgelöst und durch die Lösung Schwefelwasserstoffgas geleitet, wodurch das Kupfer gefällt werden würde.

Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird, zur Verwandlung des gebildeten Eisenchlorürs in Chlorid, zum Sieden erhitzt und allmälig die dazu hinreichende Menge von chlorsaurem Kali hinzugefügt. Die kleinen Mengen von etwa vorhandenem Nickel, Kobalt und Mangan kann man dadurch finden, dass man die Flüssigkeit entweder mit

Ammoniak im Überschuss oder durch kohlensauren Kalk fällt, wobei jene Metalle aufgelöst bleiben und durch Schwefelammonium gefällt werden können.

---

110. Glas,

Silicate von $\dot{C}a$ und $\dot{K}$ oder $\dot{N}a$, oft auch $\dot{P}b$.

Man macht zwei Analysen, die eine durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zur Bestimmung der Kieselsäure, die andere durch Aufschliessen mit Flusssäure zur Bestimmung des Alkalis.

I. Das sehr fein geriebene Glas wird mit der 3fachen Gewichtsmenge kohlensauren Kali-Natrons (Nr. 10) zusammengeschmolzen, die Masse in Wasser aufgeweicht, in verdünnter Salzsäure gelöst, zur Trockne verdunstet, in salzsäurehaltigem Wasser aufgelöst, die Kieselsäure abfiltrirt und ausgewaschen.

Aus dieser Lösung werden die kleinen zufälligen Mengen von Eisenoxyd, Manganoxyd und Thonerde, welche selbst in weissem Glas gewöhnlich enthalten sind, durch Ammoniak gefällt, nachdem man die Flüssigkeit, zur Oxydation des Manganoxyduls, zuvor mit etwas Chlorwasser versetzt hat.

Hierauf wird der Kalk durch Oxalsäure gefällt und die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit auf Magnesia geprüft, die übrigens auch bei der Thonerde sein könnte.

Enthält das Glas Bleioxyd, so wird aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit das Blei zuerst durch Schwefelwasserstoffgas gefällt.

II. Zur Bestimmung des Alkalis wird eine zweite Menge sehr fein geriebenes Glas wie bei der Feldspath-Analyse durch Flüssäure oder durch Glühen mit kohlensaurem Baryt aufgeschlossen und dann wie bei dieser weiter ver-

fahren, wobei auch die übrigen Basen noch einmal bestimmt werden können.

---

111. Thon, $\ddot{Al}^3 \ddot{Si}^4 + 6 \dot{H}$,

mit variirenden Beimengungen von $\dot{K}$, $\dot{Mg}$, $\dot{Fe}$, $\dot{Mn}$, Feldspath, Sand etc.

Der Wassergehalt wird durch Glühen des bei 100° getrockneten Thons bestimmt.

I. Der Thon wird mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, die meiste Säure abgeraucht, der Rückstand in concentrirter Salzsäure in der Wärme aufgelöst und die Kieselsäure abfiltrirt.

Enthielt der Thon Sand oder Feldspath eingemengt, so wird die Kieselsäure in einer concentrirten kochendheissen Lösung von kohlensaurem Natron aufgelöst, wobei Sand und Feldspath zurückbleiben.

Die salzsaure Lösung wird bedeutend verdünnt und wie in Nr. 25 allmälig mit kohlensaurem Natron gesättigt, so dass Eisenoxyd und Thonerde gefällt werden, Manganoxydul und Kalk und Magnesia aber als Bicarbonate gelöst bleiben. Die Trennung von Thonerde und Eisenoxyd geschieht dann wie in Nr. 21, die der anderen Basen wie in Nr. 25.

II. Man schmilzt den Thon mit dem 3fachen Gewicht kohlensauren Kali-Natrons (S. Nr. 10) zusammen, löst die Masse in verdünnter Salzsäure, verdunstet zur Trockne, löst den Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser und filtrirt die Kieselsäure ab.

Die Trennung der übrigen in der Lösung enthaltenen Bestandtheile geschieht dann wie in I.

III. Zur Bestimmung des Alkalis wird eine besondere Menge des Thons durch Schmelzen mit Barythydrat oder kohlensaurem Baryt aufgeschlossen, und wie in Nr. 80

verfahren, indem hier ebenfalls aus der Lösung der Baryt und die übrigen Basen durch mit kaustischem versetztes kohlensaures Ammoniak gefällt werden. Nachdem man den Niederschlag gelinde erwärmt hat, wird die Flüssigkeit abfiltrirt, abgedampft und der Rückstand geglüht, worauf Chlorkalium und Chlornatrium zurückbleiben. Oder man schliesst den Thon mit einem Gemische von Flusssäure und Salzsäure auf.

---

112. Gemeiner Kalkstein, Cämentstein, Mergel.

Carbonate von $\dot{C}a$, $\dot{M}g$, $\dot{F}e$, $\dot{M}n$, mit alkalihaltigem Thon, auch $\dot{C}a^3 \dddot{P}$.

1. Zur Auffindung des Alkalis werden grössere Stücke des Minerals, wenn es kohlensauren Kalk in vorwaltender Menge enthält, frei zwischen Kohlen $\frac{1}{2}$ Stunde lang bis zum Weissglühen erhitzt, wodurch der eingemengte Thon, welcher das Alkali enthält, zersetzt wird.

Die geglühte Masse wird äusserlich sorgfältig von Asche befreit, gepulvert, mit Wasser ausgezogen, die Lösung mit etwas kohlensaurem Ammoniak versetzt, eingedampft, der abgesetzte kohlensaure Kalk abfiltrirt, die Lösung mit Salzsäure gesättigt, zur Trockne verdunstet und das zurückbleibende Chlor-Kalium oder -Natrium zum schwachen Glühen erhitzt. Sind beide vorhanden, so werden sie durch Platinchlorid getrennt.

2. Aus einer bei 100° getrockneten und gewogenen Menge des Minerals wird durch Glühen in einem Glasrohr das Wasser ausgetrieben und seine Menge durch Aufsammeln in einem gewogenen Chlorcalciumrohr bestimmt.

3. Die Kohlensäure kann in dem bei der Potascheprobe angegebenen Apparat durch Salpetersäure aus einer andern Menge des Minerals ausgetrieben und aus dem Gewichtsverlust ihre Menge direct bestimmt werden.

Oder es wird eine gewogene Menge mit etwa der 4fachen, genau abgewogenen Menge von Boraxglas in einem Platintiegel zusammengeschmolzen und dadurch alle Kohlensäure ausgetrieben, deren Menge also durch den Gewichtsverlust ausgedrückt wird, nachdem man das zugleich weggegangene Wasser in Rechnung gebracht hat (S. Nr. 7).

4. Eine andere, feingeriebene Menge wird mit sehr verdünnter Salpetersäure digerirt und dadurch die kohlensauren Salze nebst dem phosphorsauren Kalk aufgelöst, unter Zurücklassung des Thons, der abfiltrirt und nach dem Glühen für sich gewogen wird. Seine Analyse geschieht dann wie in Nr. 111. Zur alleinigen Ausziehung der Carbonate von Kalk und Magnesia kann man auch die Substanz mit einer neutralen Lösung von salpetersaurem Ammoniak kochen.

Die weitere Trennung der in der Lösung enthaltenen Bestandtheile geschieht wie in Nr. 13.

---

113. Jod-, Brom- und Chlor-Natrium.

Chlorsilber wird vollständig durch Bromkalium zersetzt, Chlor- und Bromsilber vollständig durch Jodkalium. Man wägt von der Chlor-, Brom- und Jod- haltigen Lösung 3 gleiche Gewichtsmengen ab, fällt jede mit salpetersaurem Silber und wäscht jeden Niederschlag aus. Der erste wird getrocknet und gewogen. Der zweite wird vorher mit Bromkalium digerirt, dann gewaschen, getrocknet und gewogen. Der dritte wird vorher mit Jodkalium digerirt, dann gewaschen, getrocknet und gewogen.

Oder man versetzt die Lösung mit salpetersaurem Palladiumoxydul, wodurch alles Jod als braunschwarzes Palladiumjodür gefällt wird, ohne dass, weil Chlornatrium in der Lösung ist, Palladiumbromür mitfällt. Nach 12 Stunden

filtrirt man den Niederschlag auf einem gewogenen Filtrum ab, trocknet ihn über Schwefelsäure oder bei höchstens 80° und wägt ihn.

Aus der abfiltrirten Lösung muss zuerst durch Schwefelwasserstoff das überschüssige Palladium gefällt werden, weil sonst der Silberniederschlag palladiumhaltig wird, man zerstört dann alles Schwefelwasserstoffgas durch schwefelsaures Eisenoxyd, fällt Brom und Chlor durch salpetersaures Silberoxyd und schmilzt den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag. Eine bestimmte Menge davon wird in einer Kugelröhre abgewogen und alsdann in einem langsam hindurch geleiteten Strom von getrocknetem Chlorgas geschmolzen, bis keine Bromdämpfe mehr sichtbar sind und keine Gewichtsveränderung mehr statt findet. Vor dem Wägen muss alles Chlorgas aus der Röhre entfernt sein.

Oder einfacher man übergiesst das geschmolzene und gewogene Gemenge von Brom- und Chlorsilber mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure und legt ein Stück reines Zink darauf. Nach 24 Stunden ist alles Silber vollständig reducirt, man zerkrümelt es, kocht es einmal mit salzsäurehaltigem Wasser aus, wäscht es dann mit reinem, glüht und wägt es.

Es verhält sich der Unterschied zwischen dem Äquivalent des Chlors und dem des Broms zu dem Äquivalent des Broms, wie sich verhält der gefundene Gewichtsunterschied zwischen der angewandten Menge von Chlor- und Bromsilber und der Chlorsilbermenge, welche das reducirte Silber geben würde, zu der gesuchten Brom-Menge.

Z. B. 200 Th. eines Gemenges von 100 Th. Chlorsilber und 100 Th. Bromsilber geben bei der Reduction 132,73 Silber, welche 176,31 Chlorsilber bilden würden.

Unterschied zwischen Chlor- und Brom-Äquivalent = 556,25. Gefundener Unterschied = 23,69. Also 556,25 : 1000 = 23,69 : x (= 42,5 Brom).

Auf dieselbe indirecte Art kann in einem Gemenge von

Chlornatrium und Jodnatrium oder von Bromnatrium der Jod-Gehalt gefunden werden.

In einem Gemenge von Chlor- und Jod-Kalium oder -Natrium kann der Jodgehalt auch dadurch qualitativ bestimmt werden, dass man die Lösung mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in schwefliger Säure versetzt, wodurch das Jod als weisses Kupferjodür gefällt wird, welches man auswäscht.

Auch zur approximativen Trennung von Jod und Brom ist dieses Verfahren anwendbar.

Um Jodsäure in Salpetersäure (aus Natronsalpeter) zu entdecken, löst man ein wenig Silber darin auf. Alles Jod bleibt als Jodsilber zurück.

114. Rohes Kochsalz.

1. Eine abgewogene Menge des feuchten Salzes wird zuerst längere Zeit bei etwa 100° getrocknet, dann bedeckt bis zu etwa 300° erhitzt und dadurch der Wassergehalt bestimmt.

2. Zur Bestimmung der Schwefelsäure wird es in Wasser gelöst (wobei unlösliche Beimengungen zurückbleiben), die Lösung durch Salzsäure schwach sauer gemacht und durch Chlorbarium gefällt.

3. Zur Bestimmung des Kalks wird die Auflösung einer andern, grösseren Menge mit oxalsaurem Ammoniak gefällt und der oxalsaure Kalk, nachdem er sich durch Digestion abgeschieden hat, abfiltrirt.

4. Die davon abfiltrirte Lösung wird durch Eindampfen concentrirt, mit kaustischem Ammoniak und dann mit phosphorsaurem Natron vermischt und dadurch die Magnesia gefällt. Der Niederschlag wird nach 24 Stunden abfiltrirt und mit Ammoniak gewaschen.

5. Einen, gewöhnlich sehr kleinen, Kaligehalt findet

man, indem man die Auflösung einer grösseren Menge Salz durch Abdampfen so concentrirt, dass sich ein grosser Theil des Chlornatriums krystallinisch abscheidet. Aus der Mutterlauge fällt man dann das Kali durch Platinchlorid.

6. Einen Bromgehalt entdeckt man, wenn man in die Mutterlauge von einer grösseren Menge Salzlösung Chlorgas leitet und die Flüssigkeit dann mit Äther schüttelt, welcher das Brom aufnimmt und sich dadurch gelb färbt. Man sättigt ihn dann mit Ammoniak.

7. Jod findet man, wenn man die Mutterlauge mit etwas Stärkekleister vermischt und dann tropfenweise schwaches Chlorwasser zusetzt, oder den Dampf von Brom oder salpetriger Säure darauf fliessen lässt.

Für die quantitative Bestimmung von Jod und Brom siehe Nr. 114.

---

115. Pfannenstein*)

$NaCl$, $\dot{Na}\dddot{S}$, $\dot{Ca}\dddot{S}$, $\dot{Mg}\dddot{S}$, $\dot{Ca}\ddot{C}$, $\dot{Mg}\ddot{C}$,

1. Eine abgewogene Menge wird nahe zum Glühen erhitzt und dadurch der Wassergehalt bestimmt.

2. Eine andere Menge, fein gerieben, wird in siedendem Wasser gelöst, der zurückbleibende kohlensaure Kalk und Magnesia abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen und dann beide Basen wie in Nr. 12 getrennt. Zuweilen enthalten sie auch Eisen- und Manganoxyd.

3. Aus der abfiltrirten Lösung, nachdem man sie mit Salmiak versetzt hat, wird der Kalk durch oxalsaures Ammoniak gefällt (siehe Nr. 12).

4. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird mit kaustischem Ammoniak versetzt und die Magnesia dann durch phosphorsaures Natron gefällt. (S. Nr. 6).

5. Eine andere Menge Pfannenstein wird in heissem

*) Von Salinen leicht zu erhalten.

salzsäurehaltigem Wasser gelöst und die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt (Nr. 3).

6. Eine kleinere Menge wird in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst und das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd gefällt (Nr. 1).

7. Der Natrium- und Natron-Gehalt wird aus dem Verlust berechnet.

8. Zur Aufsuchung eines Gehalts an schwefelsaurem Kali wird eine grössere Menge Pfannenstein fein gerieben, mit einem Überschuss von Barythydrat gekocht, die Lösung abfiltrirt, Kalk und Baryt durch ein Gemische von kaustischem und kohlensaurem Ammoniak gefällt, die Flüssigkeit abfiltrirt, mit Salzsäure gesättigt, abgedampft, die Masse geglüht, in Wasser gelöst und mit Platinchlorid versetzt.

Auf diese Weise kann auch alles mit Schwefelsäure verbunden gewesene Natron als kohlensaures erhalten werden.

---

116. Mineralwasser, Brunnenwasser, Salzsoolen.

Es wird vorausgesetzt, dass man beliebig grosse Mengen des Wassers zur Verfügung hat, dass man also zur quantitativen Bestimmung der meisten der einzelnen Bestandtheile besondere Mengen von Wasser verwenden kann. Zu den in grösserer Menge vorhandenen nimmt man kleinere, zu den in kleinerer Menge vorhandenen grössere Quantitäten von Wasser.

1. Das specifische Gewicht wird zuerst bestimmt, um dann durch Rechnung zu finden, wie viel 10, 50, 100 Cubik-Centimeter Wasser wiegen, um also die anzuwendenden Gewichtsmengen von Wasser abmessen zu können.

2. Kohlensäure und Schwefelwasserstoffgas können nur an der Quelle selbst vermittelst der hierzu dienenden Apparate bestimmt werden.

3. Die Gesammtmenge der aufgelösten festen

Bestandtheile erfährt man durch Verdunsten einer abgemessenen Wassermenge zur Trockne und vorsichtiges Erhitzen des Rückstandes bis etwa 200°. Enthält das Wasser viel Chlormagnesium, so entsteht eine Ungenauigkeit, weil letzteres sich partiell in Salzsäure und Magnesia verwandelt. Dann löst man in dem Wasser vorher eine abgewogene Menge von geglühtem kohlensaurem Natron auf.

4. Die Carbonate von Eisenoxydul, Manganoxydul, Kalk und Magnesia, aufgelöst in freier Kohlensäure, erhält man gefällt, wenn man eine grössere Menge von Wasser in einem Kolben stundenlang im Sieden erhält. Der abfiltrirte Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, das Eisenoxyd durch Ammoniak, Manganoxydul und Kalk und Magnesia dann wie in Nr. 25 gefällt.

5. Die Kieselsäure bleibt ungelöst zurück bei Wiederauflösung des durch Abdampfen erhaltenen festen Rückstandes in salzsäurehaltigem Wasser. Enthält das Wasser kohlensaures Natron, so muss es vor dem Verdunsten mit Salzsäure versetzt werden. Enthält es Gyps, so muss zu seiner Wiederauflösung die erforderliche grössere Menge Wassers angewendet werden.

6. Borsäure wird entdeckt, wenn man das Wasser mit kohlensaurem Natron versetzt, durch Abdampfen stark concentrirt, mit Salzsäure sauer macht und Curcumapapier hineintaucht. Bei Anwesenheit von Borsäure wird es nach dem Trocknen braun.

7. Salpetersäure entdeckt man, indem man das eingedampfte Wasser oder den Salzrückstand davon mit einigen Tropfen Wasser, das durch schwefelsaure Indiglösung blau gefärbt ist, vermischt und gekochte Salzsäure*) hinzumischt. Beim Kochen wird dann die Lösung entfärbt.

Oder man vermischt die sehr concentrirte Lösung mit dem mehrfachen Volum concentrirter reiner Schwefelsäure

---

*) Ungekochte Salzsäure kann ohne Gegenwart von Salpetersäure die Indiglösung entfärben.

und lässt nach dem Erkalten auf die Oberfläche einige Tropfen concentrirte Eisenvitriollösung fliessen. Es entsteht dann, je nach der Menge der Salpetersäure, eine purpurrothe oder auch braunschwarze Färbung.

Vermischt man die sehr concentrirte Salzlösung mit conc. Schwefelsäure und fügt metallisches Kupfer hinzu, so wird bei Anwesenheit von Salpetersäure dieses aufgelöst unter Bildung gelbrother Dämpfe. Dieselben entstehen, wenn man das trockne Salz mit wasserfreiem Kupfervitriol oder mit Bleioxyd erhitzt. Ein in die Röhre gehaltener, mit Eisenvitriollösung bestrichener Papierstreifen färbt sich dadurch gelb oder braun.

Die empfindlichste Reaction auf Salpetersäure scheint zu sein, dass man das Salz mit etwas jodkaliumhaltigem Stärkekleister und Schwefelsäure vermischt und dann ein Stückchen blankes Zink hineinstellt. Durch die entstehende salpetrige Säure zeigt sich dann sogleich die Jod-Reaction.

8. Das Chlor wird durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, nachdem man dem Wasser etwas Salpetersäure beigemischt hat; der Niederschlag wird wie in Nr. 1 behandelt.

9. Brom und Jod, stets nur in sehr kleiner Menge vorhanden, können nur in grossen Wassermengen oder in Mutterlauge aufgefunden und der Menge nach bestimmt werden. Die Auffindung geschieht wie in Nr. 114 und 115. Bei sehr kleinem Jodgehalt verstärkt man die Amylum-Reaction, wenn man vorher dem Wasser einige Tropfen einer Lösung von reinem jodsaurem Kali und etwas Salzsäure zumischt. Zur Concentrirung des Bromgehalts kann man das Wasser zur Trockne verdunsten und aus dem Rückstand durch absoluten Alkohol alles Bromnatrium mit nur wenig Chlornatrium ausziehen. Nachdem von der Lösung der Alkohol abgedampft oder abdestillirt ist, mischt man allmälig und unter Umrühren nur eine kleine Menge von salpetersaurem Silberoxyd hinzu, so dass nur etwa der sechste Theil des Chlors ausgefällt wird. In diesem ist aber die ganze Menge des Broms enthalten. Er wird ge-

wogen und ein bestimmter Theil davon dann wie in Nr. 114 analysirt.

10. Die Schwefelsäure wird durch Chlorbarium gefällt, nachdem man das Wasser mit Salzsäure schwach sauer gemacht hat.

11. Kali und Natron. Man kocht das Wasser bis etwa zur Hälfte ein und versetzt es, ohne zu filtriren, mit überschüssigem Barytwasser, und dann nach dem Erkalten mit kohlensaurem Ammoniak, wodurch alle Schwefelsäure, Kalk und überschüssiger Baryt gefällt werden. Das davon abfiltrirte Wasser wird mit Salzsäure versetzt, zur Trockne verdunstet und der Rückstand, ein Gemenge von Chlornatrium, Chlorkalium und Chlormagnesium, vorsichtig bis nahe zum Glühen erhitzt. Kali, Natron und Magnesia werden dann wie in Nr. 11 getrennt.

12. Kohlensaures Natron. Man kocht das Wasser längere Zeit, filtrirt den Niederschlag von kohlensauren Erden ab und theilt das abfiltrirte Wasser in zwei gleiche Theile. In dem einen, nachdem man ihn mit Salpetersäure schwach sauer gemacht hat, bestimmt man durch salpetersaures Silber den Clorgehalt. Den anderen versetzt man mit einem kleinen Überschuss von Salzsäure, verdunstet zur Trockne, erhitzt bis nahe zum Glühen, löst in Wasser und fällt mit Silberlösung. Was das so erhaltene Chlorsilber mehr wiegt, als das erste, entspricht vorhanden gewesenem kohlensaurem Natron.

13. Kalk. Aus dem vom Niederschlage in 4 abfiltrirten Wasser wird der Kalk, nach Zusatz von etwas Salmiaklösung, durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Siehe Nr. 12.

14. Magnesia. Das vom Kalk-Niederschlag abfiltrirte Wasser wird durch Verdunsten concentrirt, nach dem Erkalten mit concentrirtem Ammoniak versetzt und darauf mit phosphorsaurem Natron die Magnesia gefällt. Siehe Nr. 6.

15. Lithion. Man verfährt wie in 11, am besten mit Mutterlauge, versetzt das vom Niederschlag abfiltrirte Was-

ser mit phosphorsaurem Natron, verdunstet zur Trockne und löst den Rückstand in der kleinsten erforderlichen Menge Wassers auf, wobei phosphorsaures Lithion zurückbleibt, das aber auf Magnesia geprüft werden muss.

Oder man versetzt die Mutterlauge mit überschüssigem kohlensaurem Natron, verdunstet zur Trockne, zieht den Rückstand mit heissem Wasser aus, versetzt die abfiltrirte Lösung mit phosphorsaurem Natron und verdunstet zur Trockne.

16. Strontian ist in dem aus kohlensäurehaltigen Wassern abgesetzten Eisen- und Kalkhaltigen Sinter oder Ocker zu suchen.

17. Phosphorsäure. Eben so phosphorsaure Salze. Oder man kocht eine grosse Menge von Wasser bis zu einem kleinen Volum ein, versetzt es dann mit Ammoniak, filtrirt den Niederschlag ab, löst ihn in Salpetersäure und prüft auf Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammoniak.

18. Arseniksäure, als Kalk- oder Eisenoxydsalz, ist ebenfalls in den aus solchen Wassern abgesetzten Sintern oder Ockern zu suchen, mit Anwendung des Marsh'schen Apparates (S. Arsenik-Vergiftung), nachdem man es aus der salzsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt hat.

19. Antimon und Kupfer, ebenfalls im Sinter, durch Schwefelwasserstoff zu fällen.

20. Fluor. Als Fluorcalcium ebenfalls im Sinter. Oder in dem in 17 enthaltenen letzten Ammoniak-Niederschlag, von dem ein Theil nach dem Trocknen in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure benetzt, und vermittelst einer mit Wachs überzogenen und bezeichneten Glasplatte auf Fluor geprüft wird.

---

117. Ackererde.

Die gewöhnlichen, in der Menge sehr verschiedenen und

veränderlichen Bestandtheile sind Salze von Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, Kohlensäure, Salpetersäure mit Kali, Natron, Ammoniak, Kalk-, Talk- und Thonerde, Mangan- und Eisenoxydul, ferner Quarzsand und organische Materien, bestehend aus Pflanzenüberresten und deren Verwesungsproducten, den Huminkörpern.

Ein Theil dieser Gemengtheile ist löslich in Wasser.

Andere sind unlöslich in Wasser, aber löslich in verdünnten Säuren, wie z. B. kohlensaure und phosphorsaure Kalk- und Talkerde.

Die übrigen sind auch in verdünnten Säuren unlöslich, wie z. B. der Quarzsand, die von anderen zertrümmerten Gebirgsarten herrührenden Feldspath-, Glimmer- und Hornblende-Partikelchen.

Die zu untersuchende Erde sammelt man an vielen Stellen des Ackers, zerreibt sie, lässt sie lufttrocken werden und vermengt sie gleichförmig mit einander.

Am bequemsten ist es, zur Bestimmung der meisten einzelnen Bestandtheile besondere Mengen der Erde anzuwenden.

1. W a s s e r. Eine abgewogene Menge der lufttrocknen Erde wird bei 100° so lange getrocknet, bis sie nichts mehr an Gewicht verliert. Dadurch erfährt man die Menge des hygroscopischen Wassers.

Zur Bestimmung des in Salzen, in Thon etc. chemisch gebundenen Wassers könnte dann die Erde bis zu 200—300° erhitzt werden, wobei freilich auch Ammoniak fortgehen kann.

2. O r g a n i s c h e M a t e r i e n. Die getrocknete Erde wird unter Luftzutritt geglüht, dann mit kohlensaurem Ammoniak befeuchtet und wieder nahe zum Glühen erhitzt. Die Gewichtsabnahme drückt die Gesammtmenge der verbrannten organischen Stoffe aus (Ammoniak und Salpetersäure eingerechnet).

Die Menge stickstoffhaltiger organischer Materien kann nur durch eine Elementar-Analyse genau bestimmt werden,

indem man dabei den Gehalt an Ammoniak und Salpetersäure in der Erde in Rechnung bringt.

Gewisse organische Bestandtheile, wie Fette, Harze, lassen sich aus der getrockneten Erde durch heissen Alkohol und Aether ausziehen.

Die Huminkörper können durch Auskochen der Erde mit einer kaustischen Kalilauge ausgezogen werden. Aus der abfiltrirten braunen Lösung werden sie durch Sättigen mit Salzsäure als braune Niederschläge gefällt, wiewohl nicht vollständig.

3. Ammoniak. Die Erde wird mit einer kaustischen Natronlauge destillirt und das Ammoniak wie in Nr. 5 aufgesammelt und bestimmt.

4. Salpetersäure. Man muss sich mit der qualitativen Nachweisung begnügen. Man zieht die Erde mit Wasser aus, concentrirt die abfiltrirte Lösung bis zu einem kleinen Volumen, und macht die S. 180 angegebenen Reactionen.

5. Die in Wasser löslichen Bestandtheile. Man erhitzt eine grössere Menge, 1000—2000 Gramm, der lufttrocknen Erde längere Zeit mit Wasser bis nahe zum Sieden, filtrirt ab und wäscht den Rückstand mit heissem Wasser vollständig aus. Die ganze Flüssigkeit wird ungefähr zum ursprünglichen Volumen eingedampft, Gyps, der sich abgeschieden haben kann, abfiltrirt, dann gewogen oder gemessen, und zur Bestimmung der folgenden einzelnen Bestandtheile abgewogene oder abgemessene Mengen davon genommen.

a. Die Gesammtmenge der in Wasser löslichen Bestandtheile erfährt man durch Verdunsten zur Trockne.

b. Schwefelsäure wird durch Chlorbarium gefällt, nachdem man die Lösung mit Salzsäure,

c. Chlor durch Silberlösung, nachdem man die Lösung durch Salpetersäure sauer gemacht hat.

d. Kieselsäure. Man versetzt die Lösung mit Salz-

säure, verdunstet zur Trockne, zieht den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aus und filtrirt die Kieselsäure ab.

e. Kalk-, Talk-, Thonerde, Eisen- und Manganoxydul können in der von d abfiltrirten Lösung enthalten sein und werden wie in Nr. 81 getrennt.

f. Kali und Natron. Die Lösung wird mit Salzsäure versetzt, zur Trockne verdunstet, die Masse in wenigem Wasser gelöst, mit überschüssigem Barytwasser versetzt und digerirt, der Niederschlag abfiltrirt und aus der Lösung Baryt- und Kalkerde durch kohlensaures Ammoniak gefällt. Die davon abfiltrirte Lösung kann dann nur noch Kali und Natron enthalten, die als Chlorüre bestimmt und getrennt werden.

g. Phosphorsaures Alkali, nur bei Abwesenheit von Kalk etc. vielleicht vorhanden, wird als phosphorsaure Ammoniak - Magnesia gefällt.

6. Die in Wasser unlöslichen, in verdünnter Salzsäure löslichen Bestandtheile Man wägt von dem in 5 ausgelaugten, getrockneten und wieder gleichförmig vermischten Rückstand 50—100 Gramm ab, vermischt ihn in einem Kolben mit Wasser zum dünnen Brei, erwärmt und tropft allmälig Salzsäure hinzu, bis kein Aufbrausen mehr entsteht, erwärmt noch eine Zeit lang unter häufigem Bewegen, filtrirt dann und wäscht den unlöslichen Rückstand vollständig aus. Die Lösung wird dann concentrirt, gewogen oder gemessen und vertheilt. Enthält eine Erde viel organische Materie, so muss sie vor der Ausziehung mit Säure unter Luftzutritt schwach geglüht werden.

a. Kieselsäure. Die Lösung wird unter Zusatz von etwas Salpetersäure zur Trockne verdunstet.

b. Schwefelsäure. In einem bestimmten Theil der von der Kieselsäure abfiltrirten sauren Lösung wird die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt.

c. Alkalien. Ein anderer Theil dieser Lösung wird wie in 5. f. mit Barytwasser behandelt.

d. Phosphorsäure, Kalk-, Talk-, Thonerde,

Eisen- und Manganoxyd werden in der von der Kieselsäure abfiltrirten Hauptmasse der Lösung wie in Nr. 26 getrennt und bestimmt.

e. Die Kohlensäure der Carbonate kann mit einer besondern Portion der mit Wasser ausgelaugten Erde wie bei der Sodaprobe bestimmt werden.

f. Ein zuweilen in der Erde vorkommender geringer Gehalt an Kupfer und Arsenik ist durch einen besonderen Versuch zu ermitteln. (S. Nr. 26).

7. Die in verdünnter Salzsäure unlöslichen Bestandtheile. Eine kleinere Menge des Rückstandes von 6, etwa 5—10 Gramm, wird mit dem mehrfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure bis zum Verdampfen der Säure erhitzt und die meiste Säure nach und nach abgeraucht. Hiedurch wird namentlich der Thon zersetzt. Der fast trockne Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure digerirt, die Lösung abfiltrirt und wie oben analysirt, nur dass keine Kieselsäure darin gesucht zu werden braucht.

Der in verdünnter Salzsäure unlösliche Rückstand wird mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron lange gekocht, wodurch die durch die Schwefelsäure abgeschiedene Kieselsäure aufgelöst wird. Die abfiltrirte Lösung wird mit Salzsäure gesättigt, zur Trockne verdunstet und die Kieselsäure abfiltrirt.

Die im kohlensauren Natron ungelöst bleibende Masse kann ein Gemenge von Sand, Feldspath und anderen durch Schwefelsäure nicht zersetzbaren Mineralien sein, unterscheidbar zum Theil durch Betrachtung unter dem Mikroskop. Zur weiteren Zerlegung müssen sie wie bei der Analyse des Feldspaths Nr. 80 behandelt werden.

Den übrigen grösseren Theil des Rückstandes von 6 kann man vor der Behandlung mit Schwefelsäure approximativ durch Schlämmen mechanisch in seine Gemengtheile zerlegen. Man zerrührt ihn mit vielem Wasser vermittelst einer Feder und giesst die aufgeschlämmten feineren Theile, namentlich den Thon, so oft ab, bis nur

die Sandkörner und Feldspath- etc. Fragmente zurückgeblieben sind.

---

118. Pflanzenaschen *).

Salze von $\dot{K}$, $\dot{Na}$, $\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$, $\dddot{Al}$, $\dddot{Fe}$ und $\dot{Mn}$ mit Cl, F, $\dddot{S}$, $\ddot{C}$ und $\dddot{Si}$.

Mangan kommt nicht in allen Aschen vor, selten ist es in bestimmbarer Menge vorhanden. Fluor wurde bisher nur in den Stengeln einiger Gramineen gefunden. Thonerde ist ein wesentlicher Bestandtheil der Asche der Lycopodiaceen, andere Aschen enthalten es selten in bestimmbarer Menge. Auch Jod, Brom, Kupferoxyd und Titansäure hat man, gewöhnlich aber nur spurenweise, in einigen Aschen angetroffen.

Der Gang der Analyse ist verschieden, je nachdem die Aschen mehr Phosphorsäure enthalten, als erforderlich ist, um mit dem vorhandenen Eisenoxyd, Manganoxydul, der Kalk-, Talk- und Thonerde Salze zu bilden oder nicht. Zu den ersteren Aschen gehören die der Samen, zu den letzteren die der Hölzer, der krautartigen Gewächse etc.

I. Samenaschen. Etwa 50 Grm. der lufttrocknen oder bei 100° getrockneten Samen werden bei schwacher Glühhitze in einem Platintiegel vollständig verkohlt, die Kohle zu Pulver zerrieben, und, mit Wasser befeuchtet, einige Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt, wodurch etwa vorhandene Schwefelmetalle in schwefelsaure Salze übergehen. Man digerirt darauf das Kohlenpulver mit concentrirter Essigsäure, setzt Wasser hinzu, filtrirt und wäscht den Rückstand mit heissem Wasser, bis die ablaufende Flüssigkeit nur noch schwach auf Lackmus reagirt. Die Kohle ist dadurch vollständig oder doch fast vollständig von

---

*) Von Prof. Städeler.

Chlormetallen befreit; sie wird noch feucht in einen Platintiegel gebracht und durch anhaltendes gelindes Glühen so weit als möglich eingeäschert. (Bei starker Glühhitze bildet sich Phosphorplatin, und der Tiegel wird verdorben.) Zuletzt setzt man einige Tropfen conc. Salpetersäure hinzu und glüht bei aufgelegtem Deckel, wodurch die letzte Spur von Kohle zerstört und eine vollkommen weisse Asche erhalten wird. Mit dieser vermischt man die durch Abdampfen des essigsauren Auszuges erhaltene Salzmasse, glüht zur Zerstörung der vorhandenen essigsauren Salze gelinde, und wägt.

Die Asche wird im Kohlensäure-Apparat mit Salpetersäure aufgeschlossen, und ihr Kohlensäure-Gehalt aus dem Verlust bestimmt.

Die Salzlösung wird mit dem 10 — 12fachen Volum Wasser vermischt, und der Rückstand, der aus ungelöster Kieselsäure (zuweilen auch Sand) und Kohle bestehen kann, auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filtrum gesammelt. Man trocknet bei derselben Temperatur, wägt, digerirt den sorgfältig vom Filtrum genommenen Rückstand mit stark verdünnter Natronlauge, wodurch alle, nicht als Sand vorhandene Kieselsäure leicht aufgelöst wird, und sammelt den aus Kohle und Sand bestehenden Rückstand auf dem schon benutzten Filtrum. Das Gewicht des bei 100° getrockneten Rückstandes wird von dem Gesammtgewicht der Asche abgezogen. Das Gewicht der Kieselsäure ergiebt sich aus dem Verlust.

Aus der filtrirten Lösung der Salze wird das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, ein Überschuss des Fällungsmittels durch Salzsäure entfernt, die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt, und die überschüssige Baryterde wieder durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure abgeschieden.

Das Filtrat wird zur Trockne verdampft, die zurückbleibenden Salze mit conc. Salzsäure übergossen und einige Zeit damit digerirt, um Salpetersäure vollständig auszutreiben

und [b]Phosphorsäure in [c]Phosphorsäure überzuführen. Die Salzsäure wird so weit als möglich abgedampft, darauf eine hinreichende Menge Wasser zugesetzt und die Lösung von der rückständigen Kieselsäure abfiltrirt. Diese wird geglüht, gewogen und mit der schon früher erhaltenen in Rechnung gebracht.

Aus der Salzlösung werden Eisen, Mangan, Thonerde, Kalk und Magnesia durch Ammoniak als phosphorsaure Salze gefällt, nach 6 bis 8 Stunden auf einem Filtrum gesammelt, geglüht und gewogen. Den Niederschlag löst und digerirt man mit conc. Salzsäure, stumpft die freie Säure mit Natron ab und vermischt mit essigsaurem Natron, wodurch phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde abgeschieden werden. Sie werden geglüht und gewogen, und nöthigenfalls (wenn das geglühte Salz nicht eine rein braune Farbe hat) nach Nr. 19 getrennt. — Aus dem Filtrat wird die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak, die Magnesia durch Übersättigen mit Ammoniak als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt, und die mit der Kalkerde verbunden gewesene Phosphorsäure aus dem Verlust berechnet. — War Mangan zugegen, so ist es mit der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia niedergefallen, und färbt dieselbe beim Glühen grau oder schwarz. Die Trennung geschieht nach Nr. 26.

Die Lösung, aus der die phosphorsauren Erden und Metalloxyde durch Ammoniak gefällt sind, enthält nur noch Alkalien und einen Theil der Phosphorsäure. Man fällt die letztere (nebst Schwefelsäure) mit Chlorbarium, entfernt einen Überschuss von Baryt durch Schwefelsäure oder neutrales kohlensaures Ammoniak, verdampft, glüht und wägt die Alkalien als Chlormetalle oder als schwefelsaure Salze. Über ihre Trennung s. Nr. 4. — Der durch Chlorbarium entstandene Niederschlag wird mit Salpetersäure ausgezogen, mit Schwefelsäure bis zur vollständigen Fällung des Baryts vermischt, und aus dem mit Ammoniak übersättigten Filtrat

die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia abgeschieden.

II. Aschen von Holz, Kräutern etc. Von aschenreichen Kräutern wendet man ebenfalls 50 Grm. zur Untersuchung an, von den Holzarten aber, die ärmer an unorganischen Bestandtheilen zu sein pflegen, und von den Gramineen, deren Asche sehr reich an Kieselsäure ist, nimmt man etwa 100 Grm. Sie werden im Platintiegel verkohlt, und die Kohle sogleich auf eine flache Porzellanschale geschüttet, wobei sie in der Regel langsam fortglimmt, und sich grösstentheils in Asche verwandelt. Die vollständige Einäscherung geschieht im Platintiegel.

Die Analyse weicht nur in sofern von der früheren ab, als diese Aschen eine grössere Menge alkalischer Erden enthalten, als zur Sättigung der Phosphorsäure erforderlich ist; bei der Fällung mit Ammoniak wird also sämmtliche Phosphorsäure ausgeschieden. Man filtrirt den entstehenden Niederschlag sogleich ab, fällt aus dem Filtrat zuerst Mangan durch Schwefelammonium, dann Kalk durch Oxalsäure und endlich die Magnesia durch phosphorsaures Ammoniak. Überschüssig zugesetzte Phosphorsäure trennt man wie oben angegeben, von den Alkalien, und wägt diese als Chlormetalle oder als schwefelsaure Salze.

Die Stengel der Graminen geben gewöhnlich eine, nicht vollständig durch Salpetersäure oder Salzsäure zersetzbare Asche. Das ungelöst bleibende, gewogene Silicat schliesst man am besten mit Flusssäure auf, und bestimmt in der erhaltenen Salzlösung die mit der Kieselsäure verbunden gewesenen Basen. Das Gewicht der Kieselsäure ergiebt sich aus dem Verlust. Auf eine Bestimmung von Kohle und Sand muss in diesem Falle natürlich verzichtet werden.

Siehe ferner die anderen, zum Theil neueren und verbesserten Methoden in Liebig's und Kopp's Jahresbericht 1850. S. 603 1857. S. 582 u. 584. 1859. S. 693.

---

119. Guano.

Der Guano besteht aus den veränderten Excrementen von Seevögeln. Er enthält eine grosse Zahl von Bestandtheilen, theils in Wasser löslich, theils darin unlöslich. Die Bestandtheile, von denen seine wichtige Wirkung und Anwendung als Dünger abhängen, sind: organische, namentlich stickstoffhaltige Materien, Ammoniaksalze, phosphorsaure Salze, namentlich phosphorsaurer Kalk, und Alkalisalze, Ihre Menge bedingt den Werth des Guano's. Es ist wichtig, ihn auf seine Güte zu prüfen, da es nicht allein vielerlei Sorten echten Guano's von ungleicher Güte gibt, sondern der echte auch mit gewöhnlicher Erde, Lehm, Kalk, Sand, Steinchen, rohem Kochsalz oder Glaubersalz im Handel verfälscht vorgekommen ist.

Echter Guano hat das Ansehen einer gelbbraunen feuchten Erde, hier und da mit eingemengten weissen Theilchen oder Klümpchen. Nur wenige, seltener vorkommende Sorten sind weiss. Er hat einen eigenen excrementartigen oder urinösen Geruch und einen schwachen, stechend salzigen Geschmack.

Die chemische Prüfung geschieht auf folgende Weise:

1. Man vermischt den Guano in einer Schaale mit Kalkhydrat (gelöschtem, mit Wasser zum Brei angerührtem Kalk), wobei er, namentlich beim Erwärmen, stark den Geruch nach Ammoniak entwickeln muss. Zur Vergleichung verschiedener Sorten nimmt man von jeder gleich viel, ungefähr ½ Loth. Da die Güte zum Theil von seinem Gehalt an Ammoniaksalzen abhängt, so werden sich die besseren Sorten durch den stärkeren Ammoniakgeruch zu erkennen geben.

2. Auf einer tarirten Porzellanschaale werden 4 Loth (oder 50 bis 60 Gramm) gleichförmig gemischter und zerriebener Guano abgewogen und auf dem Wasserbade (im Dampf von siedendem Wasser auf einem Wasserkessel) so lange erhitzt, bis er vollständig ausgetrocknet ist und nichts

mehr an Gewicht verliert. Der Gewichtsverlust drückt die Feuchtigkeits-Menge aus, die der Guano enthält. Guter Guano verliert nur zwischen 8 und 15 Procent Wasser, absichtlich befeuchteter 20 Procent und darüber.

3. In einem Porzellan - oder Platintiegel wird 1 Loth (oder 15 bis 20 Gramm) Guano abgewogen und über der grossen Spirituslampe so lange unter vollem Luftzutritt zum Glühen erhitzt, bis alles Organische verbrannt, alle Ammoniaksalze zerstört und der Guano in eine weisse oder grauliche Asche verwandelt ist. Guter Guano hinterlässt auf diese Weise 30 bis 35 Procent Asche, schlechter 60 bis 80 Proc., und absichtlich verfälschter noch mehr. Von echtem Guano, gutem wie schlechtem, ist die Asche stets weiss oder graulich; eine gelbe oder röthliche Farbe deutet auf Verfälschung durch Lehm oder Erde. Bei diesem Erhitzen entwickelt guter Guano einen starken Ammoniakgeruch und weisse Dämpfe.

4. Man übergiesst 1 Loth (15—20 Gramm) Guano in einer Schaale mit dem mehrfachen Volumen Wasser, erhitzt, schüttet die Masse auf ein kleines, im Wasserbade getrocknetes und gewogenes Filtrum, spült die Schaale vollständig aus und wäscht die Masse auf dem Filtrum so lange mit heissem Wasser aus, bis eine Probe des ablaufenden Wassers durch einige Tropfen Chlorcalciumlösung und Ammoniak nicht mehr getrübt wird. Das Filtrum mit dem ausgelaugten Guano wird dann im Wasserbade vollständig getrocknet und gewogen. Je besser ein Guano ist, um so weniger gibt er in Wasser unlöslichen Rückstand. Bei den guten Sorten beträgt seine Menge 40 bis 45 Procent, bei den schlechten 70 bis 80 Proc. Ein mit Kochsalz oder Glaubersalz verfälschter würde sich jedoch, auf diese Art geprüft, wie ein guter echter verhalten, er würde aber dann bei der Probe 3 viel mehr Asche geben.

5. Man übergiesst eine Guanoprobe mit mäsig starker Salzsäure. Guter Guano zeigt ein nur schwaches Aufbrausen; ein mit Kalk verfälschter würde stark aufbrausen und

in demselben Grade auch bei der Probe 3 mehr Asche geben.

6. Die Asche von der Probe 3 wird in verdünnter Salzsäure gelöst, wobei, wenn der Guano unverfälscht war, nur schwaches Aufbrausen statt findet. Die Auflösung wird von dem Ungelösten abfiltrirt, dieses ausgewaschen, getrocknet, sammt dem Filtrum in einem gewogenen Tiegel über der Spirituslampe vollständig verbrannt und gewogen. Dieser unlösliche Rückstand, zum Theil aus Sand bestehend, beträgt von gutem (ungetrocknetem) Guano nur 1 bis 2 Procent.

7. Die abfiltrirte Lösung in Salzsäure wird mit Ammoniak schwach übersättigt. Der dadurch entstehende Niederschlag besteht fast blos aus phosphorsaurem Kalk. Er wird abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Seine Menge beträgt von gutem Guano 20 bis 25 Procent.

8. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit verräth mit Oxalsäure nur Spuren von Kalk. Ein mit Kalk verfälschter würde einen sehr starken Niederschlag geben. Sie enthält daher im Wesentlichen nur die Alkali-Salze, im Betrag von 5 bis 10 Procent vom ungetrockneten Guano. Um sie direct zu bestimmen, was in der Regel ohne practischen Werth ist, müsste man die Lösung mit noch mehr Salmiak versetzen, abdampfen, den Rückstand zur Verflüchtigung des überschüssigen Salmiaks und zur Verwandlung der schwefelsauren Salze in Chlorüre, glühen, wägen und überhaupt wie in pag. 3 verfahren.

9. Die Wasserlösung, die man bei der Auslaugungsprobe 4 erhalten hat, und von der man sich eine noch gesättigtere Menge bereiten kann, hat eine braune Farbe und einen salzigen Geschmack. Beim Verdunsten entwickelt sie Ammoniak, riecht urinös und hinterlässt eine braune, krystallinische Masse, bestehend namentlich aus schwefelsaurem Kali und Natron, Salmiak, oxalsaurem und phosphorsaurem Ammoniak. Diese Lösung zeigt folgende Reactionen: Mit Kalkhydrat vermischt, riecht sie stark nach Ammoniak.

Mit Salmiak und Ammoniak und darauf mit schwefelsaurer Magnesia versetzt, gibt sie einen starken, pulverigen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

Mit Essigsäure sauer gemacht und mit Chlorcalciumlösung versetzt, gibt sie einen starken Niederschlag von oxalsaurem Kalk.

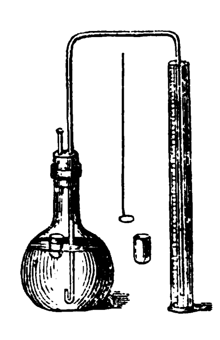
Mit Salzsäure sauer gemacht und mit Chlorbarium versetzt, gibt sie eine starke Trübung von schwefelsaurem Baryt.

10. Wird Guano mit kaltem Wasser ausgelaugt und der Rückstand dann mit einer schwachen Lauge von kaustischem Natron digerirt, so wird die Harnsäure ausgezogen. Man filtrirt die Flüssigkeit ab und übersättigt sie dann schwach mit Salzsäure, wodurch die Harnsäure gefällt wird. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen ist sie in kaustischer Kalilauge leicht löslich und durch Salzsäure wieder fällbar. Wird sie in erwärmter schwacher Sapetersäure aufgelöst, die Lösung zur Trockne verdunstet und die Masse mit kohlensaurem Ammoniak benetzt, so entsteht eine schöne purpurrothe Färbung.

11. Die Menge an organischer Substanz kann direct nur durch eine organische Elementar-Analyse gefunden werden. Sie beträgt, das Ammoniak mitgerechnet, in gutem ungetrockneten Guano, ungefähr 50 Procent.

12. Die genaue Menge des Stickstoffs kann ebenfalls nur durch eine solche Analyse bestimmt werden. Sie beträgt 12 bis 14 Procent. Die schlechten Sorten enthalten nur 1 bis 6 Proc. Annähernd kann man indessen den Stickstoffgehalt durch folgende Probe ausmitteln und dadurch verschiedene Guanosorten auf ihren relativen Werth prüfen. Diese Probe beruht darauf, dass aus Guano, wenn man ihn mit einer Lösung von Chlorkalk (unterchlorigsaurem Kalk) übergiesst, der Stickstoff der organischen Materien und der Ammoniaksalze als Stickgas entwickelt

wird *). Statt das entwickelte Gas aufzusammeln und zu messen, was schon wegen der starken Schaumbildung nicht wohl ausführbar wäre, misst man das Volumen von Wasser, welches von dem entwickelten Gas verdrängt wird, in beistehendem einfachen Apparat: Er besteht aus einer Flasche, die ungefähr ½ Pf. Wasser fasst, versehen mit einer doppeltschenkeligen engen Gasröhre. Der eine, etwas kürzere Schenkel wird luftdicht durch einen in den Hals der Flasche passenden Kork gesteckt und unten aufwärts umgebogen, um hierdurch das Entweichen von Gasbläschen möglichst zu verhüten.



Er reicht bis nahe an den Boden der Flasche. Durch den Kork wird noch eine zweite, ganz enge und kurze Röhre gesteckt, die nur dazu dient, um der beim Einstecken des Korks verdrängten Luft einen Ausweg zu geben. Der zweite, etwas längere Schenkel der Röhre taucht in einen schmalen Cylinder oder eine Röhre, die getheilt ist, am besten in Cubikcentimeter. Die Flasche wird halb mit Chlorkalklösung **) gefüllt und in dem beigezeichneten kleinen Glasgefäss (dem abgeschnittenen Ende einer Probirröhre), in welches man, damit es senkrecht schwimmend bleibt, einige Schrotkörner gelegt hat, 1 Gramm Guano abgewogen. Vermittelst der beistehenden kleinen Handhabe von Eisendraht wird es in die Oberfläche der Chlorkalklösung gesenkt, so dass es darauf schwimmt, der Kork mit

---

*) Es muss noch näher untersucht werden, ob hierbei der ganze Stickstoffgehalt gasförmig frei wird, und wie sich überhaupt die verschiedenen Stickstoffverbindungen zu Chlorkalk verhalten.

**) Diese Lösung muss gut bereitet und im Dunkeln verschlossen aufbewahrt werden. Sie muss etwas überschüssiges Kalkhydrat enthalten und kann dadurch trübe sein.

den Röhren luftdicht aufgesetzt, die Mündung der kleinen Röhre mit Wachs verschlossen und die Flasche bewegt, so dass das Guanogefäss umfällt und untersinkt. Es fliesst dann in den graduirten Cylinder dem Volum nach eben so viel Flüssigkeit aus, als sich aus dem Guano Stickgas entwickelt. Wenn die Flüssigkeit im graduirten Cylinder auf gleiche Höhe mit der Flüssigkeit im Entwickelungsgefäss gebracht ist, nimmt man den Wachspfropf ab, zieht den Kork heraus und lässt die noch die Gasröhre erfüllende Flüssigkeit zu der im Cylinder fliessen, worauf man die Maasstheile abliesst. 1 Gramm guter Guano entwickelt zwischen 70 und 80 Cubikcentimeter Gas.

---

120. Oxalsaurer und phosphorsaurer Kalk.

Ein Gemenge dieser beiden Salze ist in Salpetersäure ohne Aufbrausen löslich und wird daraus durch Ammoniak wieder gefällt. In diesem frischgefällten Zustand kalt mit Essigsäure übergossen, kann der phosphorsaure Kalk aufgelöst werden, während der oxalsaure ungelöst bleibt.

Wird das Gemenge geglüht, so löst es sich nachher unter Aufbrausen in Salpetersäure auf und Ammoniak fällt dann aus der Lösung den phosphorsauren Kalk, während der an Oxalsäure gebunden gewesene aufgelöst bleibt und durch oxalsaures Ammoniak gefällt und quantitativ bestimmt werden kann. Der phosphorsaure Kalk ist daran zu erkennen, dass er, frisch gefällt, nach dem Abfiltriren mit salpetersaurem Silberoxyd betropft gelb wird. Er wird wie in Nr. 13 analysirt.

Löst man die beiden Salze in der kleinsten Menge Salzsäure und mischt einen Überschuss von essigsaurem Natron hinzu, so wird der oxalsaure Kalk gefällt, während der phosphorsaure aufgelöst bleibt. Aus dieser Lösung

kann dann der Kalk durch oxalsaures Ammoniak und nachher die Phosphorsäure durch schwefelsaure Magnesia und Ammoniak wie in Nr. 9 gefällt werden.

Wird das Gemenge der beiden Salze mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erwärmt, so wird die Oxalsäure in Kohlensäure- und Kohlenoxydgas verwandelt, so dass man mit Anwendung des bei der Potascheprobe beschriebenen Apparates ihre Menge aus dem Gewichtsverlust bestimmen kann.

Vermischt man das Gemenge mit einem Überschuss von fein geriebenem Braunstein oder neutralem chromsaurem Kali oder Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure und erwärmt gelinde, so wird alle Oxalsäure in Kohlensäure verwandelt, deren Menge in demselben Apparat bestimmt werden kann. 2 Aeq. Kohlensäure entsprechen 1 Aeq. Oxalsäure.

Wendet man hierbei Bleisuperoxyd an, digerirt nachher die Masse noch gehörig lange, um aus allem phosphorsauren Kalk die Phosphorsäure frei zu machen, mischt dann, zur Abscheidung des Gypses, das mehrfache Volumen Alkohol hinzu, filtrirt und wäscht mit Alkohol aus, so kann man aus der Auflösung, nach Verdunstung des Alkohols, die Phosphorsäure durch schwefelsaure Talkerde und Ammoniak fällen (Nr. 9) und quantitativ bestimmen.

Eine sehr genaue Bestimmungs-Methode der Oxalsäure beruht auf ihrer Verwandlung in Kohlensäure durch eine Auflösung von Goldchlorid unter Reduction des Goldes, welches gewogen und aus dessen Menge die der Oxalsäure berechnet wird. 3 Aeq. Oxalsäure reduciren 1 Aeq. Gold = 197.

Das Gemenge der beiden Salze wird hierzu in der kleinsten erforderlichen Menge Salzsäure aufgelöst (ein zu grosser Überschuss verhindert die Reduction des Goldes), mit einem Überschuss einer Lösung von Goldchlorid oder besser von Natriumgoldchlorid vermischt mit vielem Wasser verdünnt und zum Sieden erhitzt. Das reducirte, zusam-

mengeballte Gold ist leicht auszuwaschen. Es wird getrocknet, geglüht und gewogen.

Aus der Flüssigkeit wird das überschüssige Gold durch Schwefelwasserstoffgas oder durch Kochen mit Oxalsäure gefällt, und Phosphorsäure und Kalk dann wie in Nr. 13 getrennt und bestimmt.

---

121. Potasche- und Soda-Probe.

Die im Handel vorkommenden Potasche- und Sodasorten enthalten sehr verschiedene Mengen von fremden Salzen. Ihr Gehalt an kohlensaurem Alkali, von dem allein ihr Werth abhängt, variirt zwischen 40 und 95 Proc.

Die Potasche enthält namentlich Chlorkalium, schwefelsaures, kieselsaures und phosphorsaures Kali, und kohlensauren, phosphorsauren und kieselsauren Kalk.

Die Soda enthält oft Chlor- und Schwefel-Natrium, schwefelsaures, kieselsaures und unterschwefligsaures Natron, oft indessen auch Natronhydrat.

Die Prüfung auf ihren Gehalt an kohlensaurem Alkali kann auf mehrfache Weise geschehen.

I. Durch die Titrirprobe, nämlich durch genaues Sättigen einer abgewogenen Probe mit verdünnter Schwefelsäure von bekanntem Sättigungsvermögen.

Zur Bereitung der Probesäure vermischt man z. B. 70 Gramm englischer Schwefelsäure mit 600 Grm. Wasser.

Man wägt 5 Grm. reines wasserfreies kohlensaures Natron ab, löst es in heissem Wasser und färbt die Lösung mit ein wenig Lackmustinctur blau.

Aus der graduirten Tropfröhre tropft man, zuletzt sehr vorsichtig, von der Probesäure hinzu, bis die Lösung eben roth geworden ist und Striche, die mit der Flüssigkeit auf

Lackmuspapier gemacht werden, nach dem Trocknen anfangen roth zu bleiben.

Man beobachtet dann, wieviel Maasstheile Säure verbraucht sind. Man fügt nun der ganzen Säuremenge noch so viel Wasser hinzu, dass gerade 100 Maasstheile von dieser verdünnten Säure erforderlich sind, um 5 Grm. reines kohlensaures Natron zu sättigen. Dieser Vorrath von Probesäure wird wohl verschlossen aufbewahrt. Sie gibt in einer Potasche oder Soda den Gehalt an kohlensaurem oder kaustischem Alkali unmittelbar in Procenten an, wenn man von den Proben eine 5 Grm. kohlensaurem Natron äquivalente Menge abwägt.

100	Probesäure	sättigen	5,000	Grm.	kohlens. Natron.
100	—	—	2,935	—	Natron.
100	—	—	6,487	—	kohlens. Kali.
100	—	—	4,421	—	Kali.

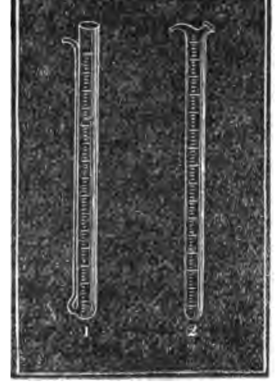
Nimmt man also von einer Potasche 6,487 Grm., so geben die verbrauchten Raumtheile Säure unmittelbar den Gehalt an kohlensaurem Kali an, nimmt man 4,421 Grm., so erfährt man die Menge von wasserfreiem Kali.

Statt der Schwelsäure kann man zu diesen Proben auch sehr zweckmässig reine krystallisirte Oxalsäure anwenden. Man gibt ein Atomgewicht, nämlich 63 Gramm, in eine Literflasche, füllt diese zu $\frac{2}{3}$ mit Wasser, lässt die Säure sich auflösen und giesst dann bei 17°,5 C. so viel Wasser hinzu, dass die ganze Lösung genau 1 Liter oder 1000 Cubikcentimeter ausmacht.

100 C. C. dieser Probesäure werden also $\frac{1}{10}$ Atomgewicht eines jeden Alkalis genau sättigen. Man wägt daher von dem zu prüfenden, wasserfreien Alkali $\frac{1}{10}$ Atomgewicht in Grammen ab, also von Potasche 6,92 Grm., von Soda 5,32 Grm. Um ganz genaue Resultate zu erhalten, verfährt man auf folgende Weise: man bringt die Probe mit etwas Lackmustinctur in eine kleine Kochflasche und lässt aus der Tropfröhre die Probesäure zufliessen, bis die Farbe aus Blau in Violett übergeht und das Aufbrausen schwächer wird. Man erhitzt nun zum Sieden und lässt noch mehr

Probesäure hinzu, bis die Farbe vollkommen zwiebelroth geworden ist. Hierauf lässt man noch 5 oder 10 C. C. Probesäure im Überschuss hinzu. Das Alkali ist nun übersättigt. Durch Kochen, Schütteln und zuletzt Aussaugen mit einer Glasröhre wird die letzte Spur Kohlensäure entfernt. Nun hat man genau zu bestimmen, um wie viel der Sättigungspunkt des Alkalis überschritten ist. Diess geschieht dadurch, dass man aus einer in $\frac{1}{10}$ C. C. getheilten Tropfröhre eine Lösung von kaustischem Natron zutropfen lässt, die so titrirt ist, dass sie beim Vermischen mit einem gleichen Volumen der Probesäure genau neutralisirt wird*). Die rothe Farbe geht dann rasch in Violett und dann plötzlich in reines Blau über. Man zählt nun die verbrauchten Cubik-Centimeter Natronlauge und zieht sie von den verbrauchten C. C. Probesäure ab; der Rest gibt dann die Procente an reinem kohlensaurem Alkali.

Die zu diesen Maass-Analysen dienende Tropfröhre (Burette) hat man von verschiedener Construction. Die gewöhnlichere Art ist die Fig. 1 abgebildete, eine ungefähr 0,25 Meter (oder 12 Zoll) lange und 0,010 Meter (oder 6 Linien) weite, unten zugeschmolzene Glasröhre, an deren Boden eine zweite, sehr viel engere Glasröhre parallel damit angelöthet ist, aus deren umgebogener scharfkantiger Mündung die Probeflüssigkeit ausgetropft wird. Der ganze Apparat ist in bestimmte Maasstheile, am einfachsten in 25 bis 50 Cubikcentimeter

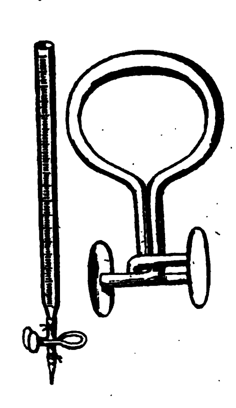


*) Diese Natronlauge muss völlig kohlensäurefrei sein. Man bewahrt sie unverändert auf, indem man die Flasche mit einem Kork verschliesst, durch den eine gewöhnliche an beiden Enden offene Chlorcalciumröhre gesteckt ist, die man mit einem zerriebenen Gemenge von Glaubersalz und Ätzkalk gefüllt hat.

und Bruchtheile davon getheilt. Oben, unter dem Niveau der Mündung der Ausgussröhre, ist der Nullpunkt.

Eine andere Art ist die Fig. 2 abgebildete, die aus einem einzigen, getheilten Rohr besteht, das oben mit einem engmündigen Ausflussschnabel und mit einer Eingussöffnung versehen ist.

Eine dritte Art Tropfröhre, die bequemste und zweckmässigste, die man am leichtesten sich selbst verfertigen kann, ist die in beistehender Figur abgebildete. Sie besteht aus einer in 25 bis 50 Cubikcentimeter getheilten, ungefähr 0,010 Meter weiten Glasröhre, die unten eng ausgezogen ist. An dieses offene Ende wird eine ungefähr 1 Zoll lange enge Röhre von vulkanisirtem Kautschuck angebunden, in deren untere Oeffnung eine kurze, eng ausgezogene und scharf abgeschnittene Glasröhre als Austropf-Öffnung gesteckt und festgebunden ist, jedoch so, dass zwischen den beiden Enden der Glasröhren ein längerer Zwischenraum bleibt. Auf diese Stelle der Kautschuckröhre wird die in beistehender Figur in natürlicher Grösse abgebildete, aus dickem Messingdraht gemachte Klemme, die sich durch Druck auf die beiden Enden öffnet und beim Nachlassen des Drucks von selbst wieder schliesst, aufgesetzt und dadurch die Ausflussröhre abgeschlossen. Beim Gebrauch wird die Röhre vermittelst einer Klammer senkrecht über das Gefäss mit der zu probirenden Flüssigkeit befestigt. Durch Druck auf die Enden der Klemme bewirkt man die Öffnung des Kautschuckkanals, also das Ausfliessen der Flüssigkeit, die man mit der grössten Sicherheit und Schärfe in einzelnen Tropfen ausfliessen lassen kann. Beim Beginn der Operation füllt man die Röhre bis über den Nullpunkt mit der Probeflüssigkeit und lässt dann durch Druck auf die Klemme so



viel ausfliessen, dass die Flüssigkeit genau auf den Nullpunkt zu stehen kommt.

II. Durch Bestimmung der entwickelten Kohlensäuremenge.

Aus einer abgewogenen Probe entbindet man in einem mit der Säure abgewogenen Apparat die Kohlensäure und bestimmt aus dem Gewichtsverlust des Apparats deren Menge.

Der hierzu dienende Apparat kann auf verschiedene Weise eingerichtet werden. Der in beistehender Figur in ungefähr $\frac{1}{3}$ der natürlichen Grösse abgebildete zeigt im Allgemeinen das Prinzip und entspricht in seiner speciellen Einrichtung vollkommen dem Zweck. Er besteht aus einer kleinen, leichten Flasche, verschliessbar durch einen doppelt durchbohrten Kork. Durch die eine Öffnung in demselben ist ein mit Chlorcalciumstückchen gefülltes Rohr gesteckt, durch die andere eine auswendig rechtwinklig, im Innern der Flasche mit deren Wand ungefähr parallel gebogene enge Glasröhre gesteckt, die bis nahe an die Oberfläche der Flüssigkeit reicht.



Die Probe wird in der Flasche abgewogen, die Flasche etwa bis zu $\frac{1}{3}$ mit Wasser gefüllt und alsdann vermittelst einer schmalen Pincette die kleine Röhre voll Säure hineingestellt. Die Länge dieser Röhre muss so beschaffen sein, dass sie im Glase nicht umfallen kann, sondern dass sie die in der Figur angegebene Stellung bekommt. Als Säure wendet man am besten concentrirte Schwefelsäure an, in mehr als hinreichender Menge, um alle Kohlensäure auszutreiben. (Bei den Carbonaten von Kalk, Baryt, Blei, müsste man Salpetersäure anwenden). — Hierauf wird der Kork mit dem Chlorcalciumrohr und der gebogenen Röhre

luftdicht aufgesetzt, der ganze Apparat genau gewogen und die Mündung der letzteren mit einem kleinen Kork oder mit Wachs luftdicht verschlossen.

Alsdann wird der Apparat vorsichtig so geneigt, dass eine kleine Menge Säure aus dem Rohr an der Wand des Glases allmälig herunter fliesst und Salz zersetzt. Die sich entwickelnde Kohlensäure entweicht durch das Chlorcalciumrohr, in welchem das mit verflüchtigte Wasser zurückgehalten wird. Man lässt nicht eher neue Säure zufliessen, als bis das durch die ersten Antheile bewirkte Aufbrausen aufgehört hat und auch beim gelinden Umschütteln kein neues entsteht. Wenn zuletzt alles Aufbrausen aufhört, das Salz also vollständig zersetzt ist, nimmt man den Pfropf von der kleinen Röhre ab und saugt an der Mündung des Chlorcalciumrohres langsam und so lange Luft durch die Flasche, bis man den Geschmack der Kohlensäure nicht mehr bemerkt. Bei sehr exacten Bestimmungen müsste man an die kleine Röhre ein zweites Chlorcalciumrohr binden, um die Luftfeuchtigkeit abzuhalten.

1. *Potasche.* Der Gehalt an Feuchtigkeit wird durch längeres Erhitzen bis zu ungefähr 200° gefunden. Man nimmt dazu 2 bis 5 Gramm Potasche.

Um unmittelbar ohne Rechnung vermittelst des obigen Apparats den Procentgehalt der Potasche an kohlensaurem Kali zu finden, macht man die Probe mit 3,14 Gramm. Da 3,14 Grm. reines kohlensaures Kali 1,00 Grm. Kohlensäure geben, so drücken die Centigramme entwichener Kohlensäure den Procentgehalt an kohlensaurem Kali aus.

2. *Soda.* Man nimmt zur Probe 2,41 Gramm. Diess ist die Menge reines kohlensaures Natron, aus welcher die Säure 1,00 Grm. Kohlensäure entbindet.

Enthält eine Soda kaustisches Natron, daran erkennbar, dass ihre Lösung nach Zusatz von überschüssigem Chlorbarium alkalisch reagirt, so verfährt man auf folgende Weise:

2,41 Grm. der wasserfreien Probe werden mit etwa 3 Th.

reinem Quarzsand und etwa $\frac{1}{8}$ gepulvertem kohlensaurem Ammoniak zusammengerieben, mit Wasser befeuchtet und nach einer Weile bis zur Austreibung allen Wassers und Ammoniaks gelinde erhitzt.

Nach dem Erkalten bringt man die Masse in den Apparat und verfährt wie oben.

Um einen Gehalt an Schwefelnatrium oder unterschwefligsaurem Natron in der Soda bei der Probe unschädlich zu machen, mischt man zuvor etwas chromsaures Kali in Auflösung hinzu, wodurch jene Beimengungen zerstört werden.

---

122. Braunstein-Probe.

Guter Braunstein, welcher fast bloss aus Superoxyd besteht, ist krystallinisch, gibt ein schwarzes Pulver und entwickelt, nach dem Trocknen, beim Glühen kein oder nur Spuren von Wasser. Gewöhnlich aber enthält der Braunstein fremde Mineralien, namentlich Manganoxydhydrat. Um seinen Gehalt an Superoxyd, d. h. an verwendbarem Sauerstoff zu finden, hat man mehrere Methoden.

I. Man bringt eine abgewogene Menge höchst fein geriebenen Braunstein, in dem zur quantitativen Kohlensäure-Bestimmung dienenden Apparat, mit Schwefelsäure und einer Auflösung von Oxalsäure in Berührung, wobei schwefelsaures Manganoxydul entsteht, indem aller Sauerstoff, der mit Manganoxydul verbunden gedacht werden kann, als Kohlensäure weggeht.

1 Aequivalent reines Superoxyd = 59,5 bildet 2 Aeq. Kohlensäure = 44.

Also bilden 0,99 Gramm Superoxyd 1,00 Grm. Kohlensäure. Am besten wendet man zur Probe die dreifache Menge Braunstein an, nämlich 2,97 Grm., die man mit einer Auflösung von 2,5 Grm. neutralem oxalsaurem Kali übergiesst, worauf man die Schwefelsäure zufliessen lässt,

und dividirt dann die Menge der weggegangenen Kohlensäure mit 3. Sie drückt den Procentgehalt des Braunsteins an Superoxyd aus.

II. Der feingeriebene und gewogene Braunstein wird in einem verschliessbaren Kolben mit Wasser vermischt, einige blanke und gewogene Kupferstreifen hinzugegeben und dann Salzsäure zugemischt. Man digerirt dann den mit einem engen Gasrohr verschlossenen Kolben, bis sich aller Braunstein aufgelöst hat, mit der Vorsicht dass sich kein freies Chlor entwickelt. Alsdann erhitzt man $\frac{1}{4}$ Stunde lang zum Sieden, verschliesst luftdicht, lässt erkalten, giesst nachher die Flüssigkeit ab, wäscht das zurückgebliebene Kupfer erst mit ganz verdünnter Salzsäure, nachher mit reinem Wasser ab, trocknet und wägt es.

2 Aeq. Kupfer = 63,4 Theile, nehmen, um Chlorür zu bilden, 1 Aeq. Chlor = 35,5 Th. auf. Also 63,4 : 35,5 wie die aufgelöste Menge von Kupfer zu x (der gesuchten Chlormenge).

1,22 Grm. reines Superoxyd entwickeln 1,00 Chlor, bewirken also die Auflösung von 1,78 Kupfer.

---

123. Chlorkalk-Probe

Der im Handel vorkommende Bleichkalk ist ein variirendes Gemenge von unterchlorigsaurem Kalk und Chlorcalcium mit Kalkhydrat. Mit einer Säure behandelt, entwickelt er den ganzen Gehalt an Chlor in freiem Zustand. Um seinen Werth, d. h. seinen Gehalt an wirkendem Chlor kennen zu lernen, kann man auf verschiedene Weise verfahren.

I. Man löst 14 Gramm reine arsenige Säure in Kalilauge auf und mischt so viel Wasser hinzu, dass man im Ganzen das Volum von 2000 Maasstheilen der graduirten Tropfröhre hat. Alsdann enthalten 100 Maasstheile

dieser Lösung 0,7 Grm. arsenige Säure, und die Chlorlösung, welche erfordert wird, um diese in Arseniksäure zu verwandeln, enthält 0,5 Grm. Chlor, da 1 Aeq. = 99 arsenige Säure, 2 Aeq. = 71 Chlor braucht, um zu Arseniksäure zu werden.

Man wägt 5 Grm. Chlorkalk ab, zerreibt ihn innig mit Wasser, spült ihn in einen Cylinder und mischt so viel Wasser hinzu, dass das Ganze 200 Maasstheile der Tropfröhre ausmacht.

Dann bringt man 100 Maasstheile von der Arseniklösung in ein Becherglas, verdünnt mit Wasser, setzt überschüssig Salzsäure hinzu und färbt die Flüssigkeit mit 1—2 Tropfen schwefelsaurer Indigauflösung.

Nun mischt man von der frisch geschüttelten und in die graduirte Tropfröhre gebrachten Chlorkalklösung zu der gefärbten Arseniklösung, bis die Farbe eben verschwunden ist. Die verbrauchte Chlorkalklösung hat 0,5 Grm. Chlor enthalten.

Hätte man z. B. 90 Maastheile Chlorkalklösung verbraucht, so würden die 5 Grm. Chlorkalk 1,111 Grm. Chlor enthalten haben, oder 22,22 Procent.

Ganz reiner und unveränderter Chlorkalk, wie er nie im Handel vorkommt, enthält im Ganzen 48,9 Proc. Chlor.

II. Man übergiesst eine abgewogene Menge Chlorkalk in einem Kolben mit etwas Wasse, mischt einen Überschuss von chloridfreiem Eisenchlorür und darauf sogleich Salzsäure hinzu, stellt einige blanke, gewogene Kupferstreifen hinein und kocht, bis das entstandene Chlorid wieder in Chlorür verwandelt ist, worauf man das Kupfer abwäscht, trocknet und wägt. Die Rechnung ist dieselbe wie in Nr. 121.

---

124. Salpeter-Probe.

Die Menge der Feuchtigkeit im Rohsalpeter findet man, indem man 5 bis 10 Gramm, lufttrocken und zerrieben, längere Zeit bis ungefähr 150° erhitzt.

Die Ausmittelung seines Gehaltes an fremden Salzen von Schwefelsäure und Chlor, von Kalk und Magnesia, durch die gewöhnlichen Methoden würde zu umständlich sein; rascher würde man mit titrirten Auflösungen der Reagentien, d. h. durch Maassbestimmungen, den Zweck erreichen.

Als Kennzeichen für die Güte des Salpeters wird der Bruch betrachtet, der bei reinem Salpeter grosskrystallinisch, glänzend ist, aber schon bei 2 Proc. Kochsalz-Gehalt körnig und matt wird. Eine Beimengung von salpetersaurem Natron (Chilisalpeter) hat dieselbe Wirkung.

Ein anderes, ebenfalls nicht genaues, aber für die Praxis meist anwendbares Probirverfahren beruht darauf, dass eine Lösung von reinem Salpeter bei der Temperatur, bei der sie gesättigt ist, noch andere Salze, namentlich Kochsalz, auflösen kann. 400 Gramm zerriebener Rohsalpeter werden mit 500 Cubikcentimeter einer Lösung von reinem Salpeter geschüttelt, die Masse dann abfiltrirt, das Salz mit neuen 250 C. C. gesättigter Salpeterlösung ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Der Gewichtsverlust zeigt die Menge der fremden Salze an. Da dieses Verfahren mit mehreren Fehlerquellen behaftet ist und den Gehalt an reinem Salpeter durchschnittlich um 2 Procent zu hoch angiebt, so werden 2 Proc. dem Verlust, d. h. dem Gehalt an fremden Salzen hinzugerechnet.

Genauer ist folgende Probe, die darauf beruht, dass man das salpetersaure Kali im Rohsalpeter in kohlensaures verwandelt und dessen Menge, wie bei der Potascheprobe, durch titrirte Schwefelsäure bestimmt.

9,475 Gramm reiner Salpeter geben eine Quantität kohlensaures Kali, die 100 Maastheile der bei der Potasche-

probe angegebenen Probesäure sättigt. Bei Anwendung dieser Menge eines unreinen Salpeters werden also die verbrauchten Maasstheile unmittelbar die Procente an reinem salpetersaurem Kali im Rohsalpeter anzeigen.

Man wägt $\frac{1}{4}$ so viel, nämlich 2,369 Grm. Rohsalpeter ab, vermischt ihn innig mit 1 Grm. reinem, fein zertheilten Graphit *) und, zur Mäsigung der Verbrennung, mit 12 Grm. geglühtem und fein geriebenem Kochsalz. Die Masse schüttet man in einen Platintiegel und erhitzt sie darin über der Gas- oder Spirituslampe längere Zeit zum Glühen, indem man zuletzt etwas chlorsaures Kali aufstreut, für den Fall der Salpeter schwefelsaure Salze enthält. Nachdem letzteres vollständig zersetzt und die Masse erkaltet ist, löst man sie in Wasser auf und tropft, wie bei der Potascheprobe, die Probesäure hinzu. Die Anzahl der verbrauchten Maasstheile an Säure wird mit 4 multiplicirt, um den procentischen Gehalt an reinem Salpeter zu geben.

Wegen der grossen Menge von beigemengtem Kochsalz kann diese Probe nicht durch Wägung der entweichenden Kohlensäure in dem Kohlensäureapparat ausgeführt werden.

Am einfachsten scheint die Salpeterprobe auf die Weise ausführbar zu sein, dass man den abgewogenen Salpeter mit dem doppelten Gewicht zweifach-chromsauren Kali's, das vorher geschmolzen ist, zusammenschmilzt, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist. Der Gewichtsverlust drückt deren Menge und folglich den Gehalt an reinem salpetersaurem Kali aus.

---

*) Bei Anwendung von gewöhnlicher Kohle kann Cyankalium und cyansaures Kali entstehen. Den reinen Graphit erhält man wenn man Ceylon-Graphit mit $\frac{1}{14}$ chlorsaurem Kali vermischt und in conc. Schwefelsäure einträgt, womit man ihn so lange erwärmt, bis sich keine Säuredämpfe mehr zeigen. Die Masse wird dann in Wasser geschüttet, der Graphit gewaschen und geglüht, wobei er sehr aufschwillt.

125. Schiesspulver.

1. Zur Bestimmung der Feuchtigkeit werden 5 bis 10 Gramm Pulver bei 100⁰ im Luftbad oder sicherer in einem trocknen Luftstrom[1] getrocknet.

2. Eine gleiche Menge wird in einer Reibschaale mit Wasser befeuchtet, zerrieben und mit Wasser auf ein Filtrum gebracht und darauf vollständig ausgewaschen. Die erhaltene Salpeterlösung wird in einer tarirten kleinen Porzellanschaale zur Trockne verdunstet, die trockne Masse einige Zeit bis zu 200⁰ oder selbst bis zum Schmelzen des Salpeters erhitzt und gewogen.

3. Um die Menge des Schwefels zu bestimmen, werden 5 Grm. Pulver mit 5 Grm. wasserfreiem kohlensauren Natron, 5 Grm. Salpeter und 20 Grm. verknistertem Kochsalz sehr innig vermischt und in einem Platintiegel bis zum Glühen erhitzt. Die Masse wird nach dem Erkalten in Wasser gelöst, mit Salpetersäure schwach übersättigt und die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt (S. Nr. 3).

Die Menge der Kohle ergiebt sich aus der Differenz. Um ihre Beschaffenheit ausmitteln zu können, ob sie ganz oder absichtlich nur unvollständig verkohlt ist, wird das vom Salpeter befreite Gemenge von Schwefel und Kohle mit einer Lösung von Einfach-Schwefelkalium gekocht und dadurch der Schwefel aufgelöst, worauf die Kohle vollständig ausgewaschen und getrocknet wird. Das Schwefelkalium darf kein freies Kali enthalten, weil dieses eine unvollständig verkohlte Kohle auflösen würde. — Zur Ausziehung des Schwefels ist auch Schwefelkohlenstoff anwendbar. Sowohl Schwefel als Kohle sollen auch durch Kochen mit einer Lösung von übermangansaurem Kali vollständig oxydirbar sein. Das abgeschiedene Manganoxyd wird nachher durch Salzsäure aufgelöst und die Schwefelsäure durch Baryt gefällt.

126. Cyanwasserstoffsäure.

Um in einer Flüssigkeit, welche nur freie Blausäure enthält, deren Gehalt zu bestimmen, wird eine abgewogene Menge unter starkem Bewegen allmälig mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, bis keine Trübung mehr erfolgt und der Geruch nach Blausäure vollständig verschwunden ist.

Das gefällte Cyansilber wird auf einem bei 120° getrockneten und gewogenen Filtrum abfiltrirt, gewaschen, bei 120° getrocknet und gewogen.

Zur Bestimmung des Blausäuregehalts in der Aqua amygdalarum amararum und A. laurocerasi müssen diese Wasser zuvor mit Ammoniak, dann mit Silbersalz und zuletzt mit Salpetersäure versetzt werden.

Enthält eine Flüssigkeit zugleich Chlorwasserstoffsäure, so fällt man aus einem bestimmten Theil davon Chlor und Cyan durch salpetersaures Silberoxyd und wägt den Niederschlag auf einem bei 120° getrockneten Filtrum. Zu einem anderen bestimmten Theil mischt man eine Lösung von Borax und verdunstet vollständig zur Trockne. Hierbei wird alle Blausäure verflüchtigt und die Salzsäure bildet Chlornatrium. Der trockne Rückstand wird in Wasser gelöst, mit Salpetersäure versetzt und das Chlor durch Silbersalz gefällt.

Ein anderes, sehr rasch ausführbares Verfahren, den Blausäuregehalt in einer Flüssigkeit, im Bittermandel- und Kirschlorbeer-Wasser, den Cyangehalt im rohen Cyankalium, zu bestimmen, beruht darauf, dass 1 Aeq. Cyankalium mit 1 Aeq. Cyansilber eine lösliche Verbindung bildet, welche durch überschüssiges Alkali nicht zersetzt, woraus aber durch salpetersaures Silberoxyd Cyansilber oder, wenn man etwas Kochsalzlösung zugemischt hat, Chlorsilber gefällt wird. Man versetzt die abgewogene blausäurehaltige Flüssigkeit mit Aetzkalilösung bis zur stark alkalischen Reaction,

und dann mit einer titrirten Silberlösung bis zur beginnenden bleibenden Trübung. 1 Aeq. von verbrauchtem Silber in der Silberlösung entspricht genau 2 Aeq. Blausäure.

10 Gramm reines Silber werden in Salpetersäure aufgelöst, die Lösung vollständig zur Trockne verdunstet, das Salz in Wasser gelöst und mit so viel Wasser verdünnt, dass die ganze Lösung 1000 Cub. Cent. beträgt. 100 C. C. davon, die also 1 Grm. Silber enthalten, zeigen 0,5 Grm. wasserfreier Blausäure oder 0,481 Cyan oder 1,206 Cyankalium an.

---

127. Kaliumeisencyanür,

$2 K Cy + Fe Cy + 3 aq.$

Durch längeres Erhitzen des fein geriebenen Salzes bis zu ungefähr 200° bestimmt man den Wassergehalt.

Der Cyangehalt kann direct nur durch eine organische Verbrennungs-Analyse gefunden werden.

Zur Bestimmung des Eisengehalts vermischt man das Salz innig mit dem $1\frac{1}{2}$fachen Gewicht Salpeter und dem gleichen Gewicht kohlensauren Natron und erhitzt das Gemenge im Platintiegel allmälig bis zum Glühen. Bei Auflösung der Masse in Wasser bleibt das Eisen als Oxyd zurück, welches ausgewaschen, geglüht und gewogen wird. Da es eine kleine Menge Alkali enthalten kann, so wird es in Salzsäure gelöst, durch Ammoniak wieder gefällt, gewaschen und geglüht.

Zur Bestimmung des Kalium- und des Eisen-Gehalts wird das Salz in Wasser gelöst und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der Niederschlag, Bleieisencyanür, wird abfiltrirt und ausgewaschen.

Aus der Flüssigkeit, welche alles Kalium als essigsaures

Kali enthält, wird das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelammonium gefällt, die filtrirte Flüssigkeit abgedampft, geglüht, das kohlensaure Kali durch Salzsäure in Chlorkalium verwandelt und als solches nach gelindem Glühen gewogen.

Das Bleieisencyanür wird durch Digestion mit Schwefelammonium zersetzt, die Lösung von Ammoniumeisencyanür abfiltrirt, eingedampft und die zurückbleibende Masse bei Luftzutritt so lange geglüht, bis reines Eisenoxyd zurückbleibt.

Wahrscheinlich lässt sich das Kaliumeisencyanür auch durch Erhitzen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak zersetzen. Nach dem Glühen der Masse würde dann ein Gemenge von Eisenoxyd und schwefelsaurem Kali bleiben, aus welchem letzteres durch Wasser auszuziehen wäre. Oder man würde zur Sicherheit den geglühten Rückstand in Salzsäure lösen, das Eisenoxyd durch Ammoniak fällen, die Flüssigkeit abdampfen und das zurückbleibende schwefelsaure Kali glühen und wägen.

---

128. Verfahren bei einer Vergiftung durch Arsenik.

Bei dem durch die eigenthümlichen Krankheitssymptome und andere Indicien entstandenen Verdachte einer Vergiftung durch Arsenik muss das Gift in dem Inhalte des Magens und Darmkanals, in der Masse dieser Organe selbst, in anderen ganzen Organen, wie der Leber, Milz, Lunge, in dem Ausgebrochenen, in der Substanz der Gegenstände, auf die erbrochen wurde, in dem Harn und in den Fäces aufgesucht und nachgewiesen werden. Je nach der Beschaffenheit des Falles ist es in dem einen oder andern Organ, in der einen oder anderen Masse oder in mehreren zugleich zu suchen und nachzuweisen. Ferner kann es noth-

wendig werden, die Überreste von verdächtigen Speisen oder die Gefässe, worin sie enthalten waren, so wie Gefässe oder Papiere, die das angewandte Arsenik enthalten haben konnten, zu untersuchen. Bei schon lange begraben gewesenen und längst in Fäulniss übergegangenen Leichen und gänzlicher Vermoderung des Sarges kann die Untersuchung der umgebenden Kirchhof-Erde auf einen aus der Leiche stammenden Arsenikgehalt nothwendig werden.

Der chemischen Untersuchung muss zunächst eine sehr sorgfältige Betrachtung der Contenta des Magens und Darmkanals oder der ausgebrochenen Massen vorausgehen. In neuen reinen Porcellanschalen werden die Massen ausgebreitet, mit ungebrauchten Glasstäben oder Spateln zerrührt und mit Hülfe der Lupe betrachtet. Vor Allem hat man sein Augenmerk auf kleine, weisse, harte Partikelchen oder Körnchen zu richten, die noch unaufgelöst gebliebene arsenige Säure sein können und die man sorgfältig mit einer Pincette auszulesen sucht. Namentlich hat man sie in den Falten der Schleimhheit des Magens und Darmkanals zu suchen. Durch Verdünnen der Contenta mit destillirtem Wasser oder besser mit Weingeist und Abschlämmen der aufgerührten, leichteren organischen Materie gelingt es oft leicht, eine grössere Menge des schweren Arsenikpulvers für sich abzuscheiden.

Das Endziel aller chemischen Operationen bei einer solchen gerichtlichen Untersuchung ist, das Arsenik in Substanz, und zwar in seiner elementaren Gestalt, als sogenanntes metallisches Arsenik darzustellen. Nur in dieser Form ist es mit so höchst charakteristischen Eigenschaften begabt, dass es sich mit keiner andern Substanz verwechseln und sich noch in unwägbaren Mengen als solches mit aller Gewissheit erkennen lässt. Nur in dieser Form dargestellt und der Behörde vorgelegt, kann es als Beweis seiner Anwesenheit u. s. w. gelten. Alle anderen Verbindungszustände und Formen, in denen es erhalten werden könnte, müssen als ungültig und nicht beweisend betrachtet

werden. Diese Darstellung oder Isolirung des Arseniks in seiner metallischen Form, selbst in der kleinsten unwägbaren Menge, ist sehr leicht und einfach. Aber die grössten Schwierigkeiten bieten sich dar, wenn es sich, wie gewöhnlich, darum handelt, solche in einer ganzen Leiche verbreitete Minima von Arsenik aus dieser grossen Masse von organischer Materie in irgend einer Verbindungsform auszuziehen, um es aus dieser dann in den metallischen Zustand versetzen zu können.

Es ist am geeignetsten, für den Gang der chemischen Untersuchung drei verschiedene Fälle als möglich anzunehmen:

1. Das Arsenik findet sich noch in Substanz als weisses Arsenik in den Contentis des Magens und Darmkanals oder in den ausgebrochenen Massen.

2. Es ist innig und unsichtbar, oder aufgelöst den Contentis beigemischt, es ist also nicht mehr in Substanz wahrnehmbar, nicht mehr mechanisch abscheidbar.

3. Magen und Darmkanal sind leer, oder es konnte durch die Untersuchung kein Arsenik darin gefunden werden, dasselbe ist schon resorbirt und in die Blutmasse oder in Organe übergegangen.

I. Das Arsenik findet sich noch in Substanz, es kann aus den Contentis u. s. w. ausgelesen, oder durch Schlämmen abgesondert werden*). Dieser Fall ist der leichteste, es ist dann nur zu beweisen, dass die vorgefundene Substanz Arsenik ist. Dies erkennt man, nachdem man die Körnchen oder Stückchen gehörig von organischer Materie befreit hat, an folgenden Eigenschaften:

1. Die Körnchen sind farblos, meist milchweiss, selten klar und halbdurchsichtig, hart, spröde.

*) Auch durch käufliches metallisches Arsenik (Fliegenstein, Cobaltum) kommen Vergiftungen vor. Man hat dann auf braunschwarze Theilchen oder Körner zu achten, die leicht als Arsenik zu erkennen sind.

2. Ein Körnchen, noch so klein, in eine schmale unten zugeschmolzene Röhre gebracht, und in dem Ende in der Kante einer Spiritusflamme erhitzt, verflüchtigt sich, und setzt sich weiter oben in Gestalt eines weissen Mehls oder Anflugs ab, der, namentlich im Sonnenschein und mit der Lupe betrachtet, aus sehr glänzenden octaëdrischen Krystallen bestehend erscheint.

3. Ein Körnchen auf eine glühende Kohle gelegt, verflüchtigt sich unter Verbreitung eines starken knoblauchähnlichen Geruchs, (auf glühendem Glas oder Porzellan verflüchtigt es sich ohne Knoblauchgeruch, weil es dann nicht zu metallischem Arsenik reducirt wird).

4. In das Ende einer sehr engen Röhre wird ein Körnchen gelegt und dazu einige Splitter von vorher frisch ausgeglühter Kohle fallen gelassen, so dass diese die Röhre etwa ½ Zoll hoch ausfüllen. Dieser Theil der Röhre wird nun horizontal so in die Flamme einer Spirituslampe gehalten, dass die Stelle, wo das Arsenikkorn liegt, ausserhalb der Flamme bleibt. Wenn die Kolbe glüht, wird auch jener Theil in die Flamme gebracht, wobei die arsenige Säure bei ihrem Durchgange durch die glühende Kohle reducirt wird, und das metallische Arsenik sich oberhalb der Kohle in Gestalt eines glänzenden, dunkelmetallischen, spiegelnden Ringes absetzt. Dieser metallische Anflug kann durch gelindes Erhitzen noch weiter vor in die Röhre getrieben werden. Treibt man ihn bis in den weitern Theil der Röhre und verflüchtigt man ihn hier hin und her, so oxydirt er sich wenigstens theilweise wieder und verwandelt sich in kleine glänzende, farblose und verflüchtigbare Krystalle von arseniger Säure. Schneidet man die Röhre vor der Stelle, wo der Metallspiegel sitzt, ab, und erhitzt sie dann, so erkennt man sogleich, wenn man die Nase darüber hält, den dem Arsenik eigenthümlichen Knoblauchgeruch.

5. Diese Reduction des Arseniks zu Metall lässt sich eben so bequem und noch sicherer bewerkstelligen dadurch,

dass man ein Körnchen in salzsäurehaltigem Wasser unter Erwärmung auflöst, und diese Auflösung in dem Marsh'schen Apparate prüft, auf die Weise wie unten näher angegeben wird.

6. Man erhitzt ein Körnchen mit einer etwa stecknadelkopfgrossen Menge trocknen essigsauren Kali's in einer kleinen unten zugeschmolzenen Glasröhre, wodurch sich der ausserordentlich stinkende, eigenthümliche Geruch des Kakody'ls entwickeln muss.

7. Ein oder einige Körnchen werden in einem kleinen Achatmörser unter destillirtem Wasser fein gerieben, das Pulver mit dem Wasser (20—30 Tropfen) in ein kleines Glas geschüttet, und darin so lange bis nahe zum Sieden erhitzt, bis sich das Pulver aufgelöst hat. Ein Theil dieser Auflösung wird in einer kleinen Probirröhre mit einigen Tropfen einer Auflösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd vermischt, und dann nach einander einzelne Tropfen von sehr verdünntem kaustischen Ammoniak zugetröpfelt. Hierdurch entsteht, wenn die Substanz arsenige Säure war, ein starker, schön gelber Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd. — Ein anderer Theil der Lösung, mit einigen Tropfen einer klaren Lösung von Cuprum ammoniacale versetzt, giebt damit einen schön gelbgrünen Niederschlag von arsenigsaurem Kupferoxyd. Ein dritter Theil der Lösung, mit einigen Tropfen Salzsäure und hierauf mit dem mehrfachen Volumen Schwefelwasserstoffwasser vermischt, giebt damit einen lebhaft gelben Niederschlag von Schwefelarsenik, der sich bei Hinzumischung von kaustischem Ammoniak wieder klar auflöst.

Unter allen diesen Reactionen ist die Reduction zu Metall in Nr. 4. oder 5. die charakteristischste, nothwendigste und allein vollkommen beweisende. Die übrigen sind mehr überflüssige Bestätigungen, und werden nur dann gemacht, wenn man hinreichendes Material zur Verfügung hat.

II. Arsenik ist nicht mehr in Substanz wahrnehmbar, nicht mechanisch abscheidbar, es ist in aufgelöster Form oder überhaupt innig und unsichtbar den Contentis u. s. w. beigemischt. In diesem schwierigeren, aber häufig vorkommenden Falle ist es zunächst Aufgabe, die ganze Masse von organischer Materie der Contenta, des Ausgebrochenen, der Speisen, ja den Magen und Darmkanal selbst, durch zersetzende Reagentien aufzulösen und gänzlich zu zerstören. Erst wenn dieses geschehen, ist es möglich, das Arsenik mit Sicherheit auszuscheiden. Es ist hierbei nothwendig, jede dieser Massen oder jedes dieser Organe für sich zu nehmen und für sich auf Arsenik zu prüfen, denn es kann bei dem Process wichtig sein zu wissen, bis wie weit das Arsenik in den Körper gelangt ist.

Dieser Operation muss unerlässlich eine höchst sorgfältige Prüfung der dabei anzuwendenden Reagentien auf eine mögliche und nicht selten vorkommende Verunreinigung durch Arsenik vorangehen, auch wenn man sie als chemisch rein gekauft oder selbst dargestellt hat. Vor allen hat man die destillirte Schwefelsäure, die Salzsäure und das Zink einer solchen Prüfung zu unterwerfen. Es geschieht diess am zweckmässigsten auf die gleich zu beschreibende Weise im Marsh'schen Apparate selbst, der eben auch dadurch so unschätzbar ist, dass sich damit die Reinheit der angewendeten Reagentien so leicht und so sicher controliren lässt. Ohne eine solche vorangegangene Prüfung derselben, die von dem Chemiker in dem Protocolle ausführlich erwähnt werden muss, ist die Auffindung von Arsenik bei einer solchen Untersuchung als gänzlich ungültig zu betrachten, denn das aufgefundene Arsenik kann aus den angewandten Reagentien abstammen. Ferner ist zu beachten und im Protocolle anzuführen, dass die Untersuchung mit Anwendung neuer, noch nicht gebrauchter Geräthschaften und Gefässe ausgeführt worden sei. Auch ist es zu aller Sicherheit und Gewissensberuhigung rathsam, sie nicht in dem gewöhnlichen Arbeitslocal eines chemischen Labo-

ratoriums vorzunehmen. Jedenfalls muss es vor der Vornahme einer solchen Untersuchung grundmässig gereinigt werden.

Hat man bei einer solchen Untersuchung, nach Beobachtung aller erforderlichen Vorsichtsmassregeln, Arsenik gefunden, so hat man noch daran zu denken, dass es ganz zufällig in den Körper gelangt sein kann; namentlich durch den vorhergegangenen Gebrauch gewisser Arzneimittel, z. B. der Antimonialia, der Phosphorpräparate, des Acidum phosphoricum, sulphuricum, muriaticum, die in Folge nachlässiger Bereitung arsenikhaltig sein können. Selbst das bei einer vermutheten Arsenik-Vergiftung als Gegengift angewandte Eisenoxydhydrat könnte, in Folge schlechter Bereitung, arsenikhaltig gewesen sein. Auch kann das Arsenik selbst als Arzneimittel und besonders als Geheimmittel angewandt worden sein. Bei Ausgrabungen von Leichen hat man sich zu erinnern, dass die mit dem Sarg in Berührung gewesene Erde auf einen Arsenikgehalt geprüft werden muss, da zuweilen der Boden, namentlich eisenhaltiger, nachweisbare Mengen von Arsenik enthält und dieses sich der Leiche mitgetheilt haben kann.

Um für die Ausziehung des Arseniks die organischen Materien zu verändern oder zu zerstören, kann man, je nach ihrer Beschaffenheit, auf verschiedene Weise verfahren.

1. In breiförmige Massen, wie Contenta des Magens, Excremente, leitet man bis zur Sättigung Chlorgas. Dasselbe muss vermittelst destillirter geprüfter Schwefelsäure und geprüften Braunstein entwickelt und durch Hindurchleiten durch eine hohe und schmale Wasserschicht zuvor gewaschen werden. Um die Wirkung zu unterstützen kann man die Masse zugleich erwärmen. Zuletzt, wenn sie ganz mit Gas gesättigt, coagulirt und gebleicht ist, erhitzt man zur Austreibung des überschüssigen Chlors bis nahe zum Sieden und filtrirt die Flüssigkeit, welche das Arsenik enthalten muss, durch smaltefreies Papier ab.

2. Magen und Darmkanal mit den Contentis werden

in einer Porzellanschale fein zerschnitten und die ganze Masse dann gleichförmig unter einander gemengt. Ungefähr $\frac{1}{8}$ davon wird in einem reinen Glase verschlossen zurückgestellt, für den Fall das Übrige durch ein Versehen bei der Untersuchung verloren gehen sollte. Die Masse wird dann mit einer mäsig concentrirten Kalilauge übergossen und damit erwärmt, bis sie sich vollständig oder fast vollständig aufgelöst hat. Es ist dazu nur wenig Kali erforderlich, daher man auch zur Vermeidung eines hindernden Überschusses die Lauge nur allmälig zumischen muss. Die Flüssigkeit wird hierauf mit verdünnter Schwefelsäure schwach sauer gemacht und in die dadurch coagulirte Masse, wie in 1, bis zur Sättigung Chlorgas geleitet.

3. Man übergiesst die zerschnittene Organmasse mit so viel reiner concentrirter Salzsäure, dass ihr Gewicht ungefähr dem Gewichte der in der ganzen Masse enthaltenen Substanzen, getrocknet angenommen, gleich kommt, und noch so viel Wasser, dass das Ganze einen dünnen Brei bildet. Die Schale wird hierauf im Wasserbade erhitzt und unter Umrühren alle 5 Minuten ungefähr 30 Gran bleifreies chlorsaures Kali zu der heissen Flüssigkeit geschüttet, bis diese hellgelb, ganz homogen und dünn geworden ist. Nachdem man noch eine Zeit lang erwärmt hat, lässt man die Flüssigkeit erkalten, seiht sie durch ein nasses Filtrum von weissem, smaltefreiem Papier, wäscht den Rückstand auf letzterem mit heissem Wasser, bis das Ablaufende kaum mehr sauer reagirt, giesst alle Flüssigkeiten in eine Porzellanschale zusammen und lässt sie im Wasserbade bis zu etwa 1 Pfund Rückstand verdunsten.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Flüssigkeit wird in ein cylindrisches Glas oder einen Kolben gegossen, und so lange ein langsamer Strom von gewaschenem Schwefelwasserstoffgas hindurch geleitet, bis sie damit vollständig gesättigt ist. Hierdurch wird alles Arsenik als Schwefelarsenik niedergeschlagen. Seine Fällung wird bedeutend beschleunigt, wenn man die Flüssigkeit während

des Einleitens des Gases etwa ½ Stunde lang bis zu 50 bis 60° erhitzt und dann unter fortwährender Einleitung wieder erkalten lässt. So mit Gas gesättigt lässt man sie 24 Stunden lang verschlossen stehen. Der abgesetzte Niederschlag hat gewöhnlich, selbst bei grösserem Arsenikgehalt, eine schmutzige unbestimmte graulich braune Farbe*). Man giesst die meiste Flüssigkeit davon ab und bringt ihn auf ein möglichst kleines Filtrum von smaltefreiem schwedischem Papier, worauf man ihn auswäscht. Die davon abgelaufene Flüssigkeit wird, bevor man sie weggiesst, zur Vorsicht mit dem Gas gesättigt wieder längere Zeit verschlossen stehen gelassen. Ist gar kein Niederschlag entstanden, so ist es zur Sicherheit gut, sie durch Abdampfen sehr zu concentriren und nochmals mit Schwefelwasserstoffgas zu behandeln.

Dieser Niederschlag enthält, ausser dem Schwefelarsenik, stets noch mitgefällte, schwefelhaltige organische Materien, die nothwendig vollständig zerstört werden müssen und zwar am sichersten auf folgende Art: das Filtrum mit dem Niederschlag wird in einen etwas geräumigen Tiegel von echtem Porzellan gelegt, darin mit concentrirter Salpetersäure übergossen und so lange digerirt, bis Alles zu einer homogenen Masse zergangen und aufgelöst ist. Die darin enthaltene freie Salpetersäure, von der man nach Bedarf noch mehr hinzusetzt, wird dann durch allmäligen Zusatz von reinem kohlensaurem Natron gesättigt und die Masse vorsichtig zur Trockne verdunstet. Wichtig ist es nun, dass sie den gehörigen Überschuss an salpetersaurem Natron enthalte, was leicht zu erreichen ist. Sie wird nun über der grossen Spirituslampe allmälig weiter erhitzt bis zum Schmelzen des Salzes. Zuerst bräunt und schwärzt sie

---

1) Bei einer Blei-, Kupfer-, Quecksilber- oder Antimon-Vergiftung würde er auch diese Metalle enthalten, dadurch um so dunkler gefärbt sein und eine besondere Aufsuchung dieser Metalle veranlassen.

sich und dann wird sie ohne Verpuffung ganz ruhig, vollkommen farblos und schmilzt zu einem klaren farblosen Liquidum. Alle organische Materie ist nun vollständig verbrannt, alles Arsenik in arseniksaures Natron verwandelt.

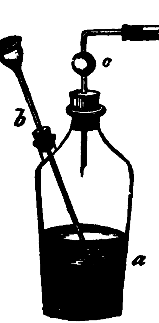
Auf die erstarrte und erkaltete Salzmasse in dem Tiegel wird nun allmälig concentrirte reine Schwefelsäure getropft und damit zuletzt so lange gelinde erwärmt, bis nach Hinzufügung von überschüssiger Säure, alle Salpetersäure und salpetrige Säure vollständig ausgetrieben sind und die Masse in saures schwefelsaures Natron verwandelt ist. Hätte man zur ursprünglichen Oxydation des Schwefelwasserstoff-Niederschlags salzsäurehaltige Salpetersäure angewandt, so könnte sich jetzt flüchtiges Chlorarsenik bilden und dadurch ein Verlust an Arsenik entstehen. Man muss sich also auch in dieser Hinsicht von der Reinheit der Salpetersäure und des kohlensauren Natrons überzeugt haben.

Die saure Salzmasse wird nun in dem Tiegel selbst in der kleinsten erforderlichen Menge heissen Wassers aufgelöst und diese Auflösung dann in den Marsh'schen Apparat gegeben.

4. Die organische Masse sammt aller Flüssigkeit wird in eine geräumige tubulirte Retorte gefüllt und ungefähr ein gleiches Gewicht Steinsalz oder geschmolzenes Kochsalz in kleinen Stücken hinzugefügt. Die Retorte mündet in eine tubulirte Vorlage mit Ableitungsrohr, welches in Wasser taucht. Dann wird durch eine in den Tubulus der Retorte eingesetzte Eingussröhre allmälig concentrirte, geprüfte Schwefelsäure zu der Masse fliessen gelassen, in hinreichender Menge um alles Chlornatrium zu zersetzen. Wenn die Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure und das Aufschäumen aufgehört hat, erhitzt man die Masse zum Sieden unter guter Abkühlung der Vorlage. Hierbei destillirt alles Arsenik mit Salzsäure als Chlorarsenik über, besonders zuletzt, in dem Maasse wie die Masse concentrirter wird, daher man auch die Destillation lange fortsetzen muss. Das Arsenik wird selbst in Chlorarsenik verwandelt,

wenn es in der Masse als Schwefelarsenik enthalten ist. Das Destillat kann dann unmittelbar in den Marsh'schen Apparat gegeben werden. Sicherer aber ist es, wegen möglicherweise mit übergegangener organischer Materie, das Arsenik durch Schwefelwasserstoff daraus zu fällen und dann wie oben wieder zu behandeln. Eben so kann man aus dem vorgeschlagenen, mit Salzsäure gesättigten Wasser einen, bis dahin gegangenen kleinen Arsenikgehalt durch Schwefelwasserstoffgas fällen. — Dieses Verfahren scheint das einfachste und sicherste zu sein, zumal das Arsenik auch als Chlorarsenik übergeht, wenn man die Masse, statt mit Salz und Schwefelsäure, unmittelbar mit concentrirter Salzsäure destillirt.

Der Marsh'sche Apparat hat folgende einfache Einrich-



tung: *a* ist eine zweihalsige Flasche von einer Grösse, dass sie $\frac{1}{2}$, höchstens 1 Pfund Wasser fasst. In die beiden Hälse werden durchbohrte, neue Körke luftdicht eingepasst. Durch den einen ist luftdicht die Eingussröhre *b* eingesteckt, durch den andern die gebogene Röhre *c*, die bei *c* zu einer zollweiten Kugel erweitert ist. Diese dient zur Ansammlung der aufgespritzten Flüssigkeitstheilchen, die von da durch das in der Flasche befindliche, schief abgeschnittene Ende der Röhre wieder zurücktropfen. Das andere Ende dieser Röhre ist vermittelst eines Korkes mit dem etwa 6 Zoll langen Rohr d verbunden, welches, zur Zurückhaltung der Feuchtigkeit, mit kleinen Stückchen von geschmolzenem, reinem, pulverfreiem Chlorcalcium gefüllt ist. In das entgegengesetzte Ende des Rohrs *d* ist eine 12 Zoll lange, höchstens 1 Linie weite Röhre *e* von bleifreiem Glase luftdicht eingesteckt. Sie muss etwas stark in Glas und am Ende etwas verengt sein. Es ist hervor-

zuheben, dass die Eingussröhre *d* unerlässlich nothwendig ist. Hat man keine zweihalsige Flasche, so setzt man auf eine einhalsige einen doppelt durchbohrten Kork.

In die Flasche werden einige Unzen zerkleinertes Zink gegeben und dieselbe halb mit destillirtem Wasser gefüllt, der Apparat dann zusammengesetzt, und durch die Trichterröhre *b* in kleinen Antheilen concentrirte destillirte Schwefelsäure gegossen nach und nach, so dass sich die Masse nicht zu stark erhitzt, weil sich sonst Schwefelwasserstoff bilden kann. Man lässt die Entwickelung von Wasserstoffgas fortfahren, bis man glaubt, dass aus dem Apparat alle Luft ausgetrieben und derselbe bloss mit Wasserstoffgas erfüllt ist. Alsdann erhitzt man vermittelst einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge bei *e* die enge Ableitungsröhre wenigstens ½ Stunde lang bis zum Glühen, indem man unter bisweiligem Nachgiessen von Säure, die Gasentwickelung beständig unterhält. Hiermit wird zunächst nur die Prüfung der Säure und des Zinks auf einen möglichen Arsenikgehalt bezweckt. Sind diese rein, so kommt an der glühenden Stelle *e* nichts zum Vorschein. Waren sie arsenikhaltig, so bildet sich hier ein Metallspiegel, und Säure und Zink sind nicht anwendbar, und auch der Apparat muss dann sorgfältig gereinigt oder am besten mit einem anderen, neuen vertauscht werden. In einem ähnlichen Apparat prüft man auf dieselbe Weise die Salzsäure, das chlorsaure Kali, nachdem man es durch Schmelzen vollständig in Chlorkalium verwandelt hat, den Salpeter und das Kalihydrat (für den 3ten Fall), nachdem sie mit Schwefelsäure in schwefelsaure Salze verwandelt worden sind. Von allen diesen Substanzen muss man nicht zu kleine Mengen der Prüfung unterwerfen, sondern von jeder wenigstens 1 Unze.

Hat man so die Reagentien geprüft, und die Gewissensberuhigung erlangt, dass sie absolut arsenikfrei sind, so schreitet man zur eigentlichen Untersuchung. Man giesst durch die Trichterröhre *b* in den mit Wasserstoffgas

gefüllten und Wasserstoffgas entwickelnden Apparat, während schon die Röhre *e* an dieser Stelle glüht, die zu prüfende Flüssigkeit, die das Arsenik enthalten muss, welches in der Leiche gewesen sein kann. Durch die Röhre *b* giesst man, damit von der Flüssigkeit nichts darin bleibe, zum Nachspülen etwa eben so viel reines Wasser nach, indem man darauf achtet, keine Luft mit einzugiessen. Enthält sie Arsenik, so sieht man bald in der Röhre *e* jenseits der glühenden Stelle einen dunkeln, anfänglich bräunlichen, nachher spiegelnden Anflug entstehen, der nach und nach zunimmt, und bei grösseren Mengen von Arsenik allmälig einen undurchsichtigen Metallspiegel bildet. Unterdessen zündet man zu gleicher Zeit das aus *e* ausströmende Wasserstoffgas an, und hält gegen die nicht zu schwache Flamme eine Schale von weissem ächten Porzellan, auf dem dann ebenfalls schwarze oder bräunliche, metallglänzende Flecke von Arsenik entstehen, von denen man oft eine sehr grosse Anzahl hervorbringen kann. Denn wenn nicht eine sehr lange Stelle der Röhre glühend erhalten wird, so entgeht mehr oder weniger Arsenik-Wasserstoffgas der Zersetzung, und bildet dann auf die angegebene Weise jene Flecken. Hierzu darf man nicht unächtes Porzellan (Steingut oder Fayense) anwenden, weil dessen Glasur bleihaltig ist und auf dieser durch Reduction von Bleioxyd dunkle Flecken entstehen könnten, ohne dass Arsenik da wäre. Hat man es mit grösseren Mengen von Arsenik zu thun, wodurch man sehr viele solcher Flecken von dick abgelagertem Arsenik erhalten würde, so können diese allein schon beweisend sein, da man mit ihnen die oben angegebenen entscheidenden Reactionen hervorbringen kann, nachdem man sie durch Benetzung mit einem Tropfen Salpetersäure aufgelöst und bei sehr gelinder Wärme die meiste Säure davon abgedunstet hat. Allein sind nur Spuren von Arsenik vorhanden, so werden sie so schwach, dass ihre Natur unsicher bleiben kann. Vollkommen beweisend ist nur die Entstehung eines Metallspiegels in der

glühenden Röhre selbst, der die Eigenschaft haben muss, sich beim vorsichtigen und gelinden Erhitzen der Stelle, wo er sitzt, wieder zu verflüchtigen, an einen kälteren Theil wieder abzusetzen und dabei dem ausströmenden Gas den eigenthümlichen Knoblauchgeruch zu ertheilen.

Wenn der Arsenikspiegel nicht mehr zunimmt und die Flamme Flecken zu bilden aufhört, so unterbricht man die Operation. Ganz zweckmässig ist es dann, die Röhre *e*, so lange sie noch glühend und erweicht ist, mit der Hand dünn auszuziehen und an der glühenden Stelle abzuschmelzen, wodurch man also den Metallspiegel in einer Röhre eingeschmolzen erhält, die man auch an dem andern Ende zuschmelzen und so der Behörde vorlegen kann.

Hat man Ursache, die Gegenwart einer grössern Menge von Arsenik zu vermuthen, so ist es gut, nicht die ganze Menge der zu prüfenden Flüssigkeit auf einmal zu nehmen, sondern getheilt in mehrere Portionen, und ein viel längeres Rohr *e* anzuwenden, damit man an mehreren Stellen desselben Arsenik-Spiegel hervorbringen kann. Mittelst einer Feile wird dann die Röhre in so viele Stücke zerschnitten, als sie Spiegel enthält. Das mit dem characteristischsten wird an beiden Enden zugeschmolzen, um zu den Acten gelegt zu werden; mit den übrigen werden die S. 216 angegebenen Proben gemacht, worunter namentlich die leichte Verflüchtigbarkeit und der Knoblauchgeruch characteristisch und entscheidend sind.

Kommt bei dieser Marsh'schen Probe in der Röhre, selbst nach einstündigem Glühen, kein Anflug oder Spiegel zum Vorschein, und hat man mit der Gasflamme keine Spur von Flecken erhalten, so ist die Abwesenheit des Arseniks erwiesen, vorausgesetzt, dass man die vorbereitende Untersuchung richtig vorgenommen, und das Arsenik nicht durch Ungeübtheit und Ungeschicklichkeit verloren hat.

Bei dieser Marsh'schen Probe ist es nun ein sehr wichtiger Umstand, dass auch das Antimon als Antimonoxyd oder Antimonsäure, oder überhaupt in aufgelöster oder

Salz-Form, unter denselben Umständen wie das Arsenik, ein Antimonwasserstoffgas bildet, welches beim Erhitzen einen ganz ähnlichen Metallspiegel und beim Verbrennen auf Porzellan ganz ähnliche Flecken bildet. Dieser Umstand erfordert um so mehr die grösste Berücksichtigung, als sehr häufig Antimonpräparate, namentlich Tartarus stibiatus, als innere Medicamente gegeben werden, bei jener Probe also arsenikähnliche Metallspiegel erhalten werden könnten, die in der That nicht von Arsenik, sondern von Antimon herrührten. Andrerseits hat man daran zu denken, dass das käufliche Arsenik, wie es zu Verbrechen dient, häufig Antimon enthält.

Ist die Alternative, ob ein so erhaltener Metallspiegel von Arsenik oder von Antimon herrührt, so ist die Frage leicht und sicher zu entscheiden. Das Arsenik gibt sich durch die angegebenen Eigenschaften leicht zu erkennen, das Antimon aber unterscheidet sich sehr wesentlich davon. Der Spiegel von Antimon ist heller von Farbe, glänzender, die Flecken von Antimon dagegen sind schwärzer, oft mit einem Stich in's Blauliche. Das Antimon ist lange nicht so flüchtig, wie das Arsenik, und wiewohl sich der Spiegel in dem Wasserstoffgasstrom von einer Stelle zur andern sublimiren lässt, so gehört dazu doch eine ungleich stärkere Hitze. Und dabei zeigt sich der wesentliche Unterschied, dass der Antimonspiegel, bevor er sich verflüchtigt, an dem Rande zu kleinen, glänzenden, wenigstens mit der Lupe erkennbaren Kügelchen schmilzt, was der Arsenikspiegel durchaus nicht thut. Die entscheidendste Verschiedenheit besteht aber darin, dass sich das Arsenik mit Knoblauchgeruch, das Antimon durchaus ohne Geruch verflüchtigt. Erhitzt man die Stelle der Röhre, wo der Spiegel sitzt, während noch Wasserstoff hindurchströmt, so bekommt das aus der Mündung ausströmende Gas einen starken Knoblauchgeruch, wenn der Spiegel Arsenik ist, es bleibt aber geruchlos, wenn er Antimon ist. Ausserdem kann man zur Unterscheidung noch folgende Reactionen anwenden:

Die Flecken von Arsenik auf Porzellan verschwinden beim Betupfen mit einer concentrirten und alkalischen Lösung von unterchlorigsaurem Natron; die von Antimon verändern sich dadurch nicht. Beständen sie aber aus Arsenik und Antimon und betrüge der Gehalt an letzterem 5 Procent und darunter, so würden sie ebenfalls ganz verschwinden. Flecken oder Spiegel von Arsenik, mit einem Tropfen Salpetersäure benetzt und erwärmt, verschwinden, sie lösen sich darin klar auf. Fügt man nun einen Tropfen salpetersaure Silberlösung hinzu, und hält alsdann dicht über die Stelle, ohne sie zu berühren, einen mit kaustischem Ammoniak benetzten Glasstab, so färbt sich der Tropfen gelb, indem sich darin ein Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd bildet. Bisweilen, wenn die Säure sehr stark und heiss angewandt war, wird der Niederschlag bräunlichroth von gebildetem arseniksaurem Silberoxyd. Diese characteristische Farbe entsteht stets bei Arsenikflecken, wenn man sie dadurch verschwinden liess, dass man die Porzellanfläche über ein Gefäss mit Chlorkalklösung und etwas Schwefelsäure gedeckt hatte.

Flecken und Spiegel von Antimon verschwinden zwar ebenfalls durch Salpetersäure, aber das Antimon wird dadurch nicht aufgelöst, sondern nur in weisses Oxyd verwandelt, und dieses gibt mit der Silberlösung keine Reaction. In einem Gemische von einem Tropfen Salpetersäure und einem Tropfen Salzsäure löst sich das Antimon auf. Dunstet man vorsichtig die meiste überschüssige Säure ab, und tropft dann auf die Stelle Schwefelwasserstoffwasser, so entsteht ein feuerrother Niederschlag von Schwefelantimon. Wäre es Arsenik gewesen, so würde dadurch ein citrongelber Niederschlag entstehen.

Benetzt man solche Flecken mit Schwefelammonium und verdunstet bei sehr gelinder Wärme, so werden die von Arsenik gelb, die von Antimon orange. Durch Salzsäure werden die gelben Schwefelarsenik-Flecken nicht ver-

ändert, die von Schwefelantimon verschwinden beim Erwärmen damit.

Leitet man durch die Glasröhre, worin sich ein Metallspiegel befindet, Schwefelwasserstoffgas, und erhitzt dabei ersteren, so verwandelt er sich in Schwefelmetall. War er Antimon, so entsteht schwarzes oder theilweise orangerothes Schwefelantimon; war er Arsenik, so entsteht gelbes Schwefelarsenik. Beide Verbindungen sind aber nicht allein durch ihre ungleiche Farbe, sondern auch durch ihre ungleiche Flüchtigkeit von einander verschieden, indem das Schwefelarsenik viel flüchtiger ist.

Ferner können Antimon und Arsenik, als Schwefelverbindungen gefällt, auf die pag. 72 angegebene Art durch Cyankalium getrennt werden.

Ausserdem könnte auch ein Antimongehalt schon bei der S. 221 beschriebenen Oxydation des Schwefelwasserstoff-Niederschlags entdeckt werden. Denn würde man die geschmolzne Masse vor der Behandlung mit Schwefelsäure in Wasser auflösen, so würde ein Antimongehalt als antimonsaures Natron ungelöst zurückbleiben. Auch kann man durch den Schwefelwasserstoff-Niederschlag concentrirtes kohlensaures Ammoniak fliessen lassen, das man wiederholt zurückgiesst, wodurch das Schwefelarsenik aufgelöst, das Schwefelantimon ungelöst bleibt. Hat man viel von diesem Niederschlag, so kann man einen Theil in Königswasser lösen, die Lösung zur Reduction der Arseniksäure zu arseniger Säure mit schwefliger Säure behandeln, damit durch Abdampfen concentriren und einen Streifen blankes Kupferblech hineinstellen und erwärmen. Arsenik und Antimon werden dadurch reducirt und überkleiden das Kupfer mit einem stahlfarbenen Ueberzug, der sich leicht abblättert, wenn man das Kupfer mit kaustischem Ammoniak erhitzt. Es ist dann leicht zu finden mit welchem der beiden Körper man zu thun hat. Sind beide vorhanden, so trennt man sie, indem man die Substanz in einem langsa-

men Strom von Wasserstoffgas vorsichtig erhitzt, wodurch alles Arsenik absublimirt werden kann.

Arsenikhaltiges Wasserstoffgas, durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in einem Liebig'schen Kugelrohr langsam geleitet, bildet, unter Fällung von metallischem Silber, arsenige Säure, die in der Flüssigkeit leicht nachzuweisen ist. Antimonwasserstoffgas bildet in der Silberlösung einen Niederschlag von Antimonsilber. Leitet man ein aus dem Marsh'schen Apparat sich entwickelndes Gas, welches zugleich Arsenik- und Antimonwassersoffgas enthält, durch die Silberlösung, so schlägt sich ein Gemenge von Antimonsilber mit metallischem Silber nieder. Kocht man dasselbe, nach dem Auswaschen mit heissem Wasser, mit einer concentrirten Lösung von Weinsäure, so wird das Antimon aufgelöst, und ist dann leicht nachweisbar durch Schwefelwasserstoff. Salzsäure würde zugleich etwas Silber auflösen. (Siehe auch S. 70).

III. Im Magen und Darmkanal ist kein Arsenik gefunden worden, es ist zu vermuthen, dass es theils durch Erbrechen und Stuhlgang ausgeleert, theils resorbirt und in die Blutmasse und blutreichen Organe des Körpers übergeführt sei. In diesem Falle wird genau so verfahren, wie in dem zweiten indem man auf dieselbe Weise die Leber, die Milz, die Lunge, das Herz oder die Nieren der Untersuchung unterwirft. Hat man in der Blase Harn oder im Dickdarm Faeces gefunden, so beginnt man mit der Untersuchung von diesen. Man darf den Harn nicht unmittelbar in den Marsh'schen Apparat nehmen, da schon wegen des starken Schäumens, das er in der Flüssigkeit veranlasst, der Versuch auf diese Weise nicht ausführbar sein würde, sondern man muss ihn mit Salzsäure schwach sauer machen, dann Schwefelwasserstoff hindurchleiten, und darauf wie im zweiten Fall weiter verfahren.

Die Untersuchungen dieser Art werden in hohem Grade mühsam, widerwärtig und peinlich, wenn man mit Leichen zu thun bekommt, die schon seit Monaten oder Jahren be-

graben waren und daher in die stinkendste Fäulniss und Verwesung übergegangen sind. In diesem Falle ist es häufig nicht mehr möglich, die einzelnen Organe zu unterscheiden und zu trennen, und man ist dann genöthigt, die ganze Masse der durch Fäulniss ineinander verflossenen oder auch, wie es unter gewissen localen Umständen erfolgt, zusammen vertrockneten Weichtheile und selbst auch die Knochen der Untersuchung zu unterwerfen. Hierbei darf man die Leiche nicht, um den Gestank zu zerstören, in ein Bad von Chlorwasser oder Chlorkalk-Lösung legen, weil dadurch Arsenik ausgezogen und verloren gehen könnte, Wollte man sie mit Chlorgas desinficiren, so hätte man sich zu erinnern, dass zur Entwickelung desselben arsenikfreie destillirte Schwefelsäure angewendet werden müsste. Man trennt alle Weichtheile, namentlich die, welche die Unterleibsorgane gewesen sein können, sorgfältig von den Knochen, und behandelt sie dann wie im zweiten Falle.

Eine andere zweckmässige Behandlungsweise, die namentlich dann, wenn man eine erst Monate lang begraben gewesene ganze Leiche zu zerstören hat, den Vorzug verdienen kann, besteht in folgendem Verfahren:

Die ganzen Weichtheile werden in einer grossen Schale von ächtem Porzellan, die auf einem Sandbad steht, mit mässig starker, geprüfter Salpetersäure übergossen und unter Umrühren mit Hülfe von Wärme nach und nach so zerstört und aufgelöst, dass eine gleichförmige, breiartige Masse entsteht. Diese wird nun mit einer concentrirten Lösung von reinem Kalihydrat oder kohlensaurem Kali gesättigt, und dann derselben noch ungefähr eben so viel fein geriebener geprüfter Salpeter, als das Gewicht der Weichtheile betrug, beigemischt. Die ganze Masse wird dann unter beständigem Umrühren zur Trockne verdunstet, und dieselbe nun nach und nach in kleinen Antheilen in einen neuen, reinen, bis zum schwachen Glühen erhitzten hessischen Schmelztiegel eingetragen. Hierdurch wird alle organische Materie verbrannt, und das Arsenik, wenn es vor-

handen war, in arseniksaures Kali verwandelt. Hierbei ist es wichtig und nicht ganz leicht, die richtige Menge von Salpeter zu treffen. Nimmt man zu wenig, so bleibt organische Materie unverbrannt, und es kann sich dann aus der kohlehaltigen Masse Arsenik verflüchtigen; nimmt man zu viel, so wird nachher die weitere Behandlung der Masse um so schwieriger. Am besten ist es, mit dem Gemische vorläufig kleine Proben zu machen, indem man sie in einen kleinen glühenden Tiegel wirft und beobachtet, ob die Masse nach der Verpuffung vollkommen weiss ist. So lange sie schwarz, kohlehaltig bleibt, muss mehr Salpeter zugemischt werden.

Die Masse, die nun im Wesentlichen kohlensaures, salpetersaures und salpetrigsaures Kali enthält, und arseniksaures Kali enthalten kann, wird in der kleinsten erforderlichen Menge siedenden Wassers aufgelöst, und diese Lösung, ohne dass man sie von dem darin suspendirten phosphorsauren Kalk und der Kieselerde abfiltrirt, in einer Porzellanschale durch allmäligen Zusatz von concentrirter destillirter Schwefelsäure so gesättigt, dass von letzterer ein kleiner Überschuss vorhanden bleibt. Hierauf wird der entstandene Salzbrei so lange vorsichtig erhitzt, bis alle salpetrige Säure und Salpetersäure vollständig ausgetrieben sind. Auf diesen Umstand hat man sehr zu achten. Nach dem Erkalten wird die Masse mit wenigem kalten Wasser angerührt und die Flüssigkeit von der grossen Menge von gebildetem schwefelsauren Kali abgeseiht. Letzteres wird noch einige Mal mit kaltem Wasser gewaschen, das Waschwasser zur ersten Flüssigkeit gemischt, und diese dann wie oben mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Der Niederschlag braucht dann bloss mit Salpetersäure oxydirt zu werden, mit der Vorsicht, dass man zuletzt alle Salpetersäure durch Verdunsten entfernt, ehe man die Flüssigkeit in den Marsh'schen Apparat gibt.

Nur in seltenen Fällen mag es der Behörde von Wichtigkeit sein, die Quantität des in einer Leiche u. dgl. auf-

gefundenen Arseniks dem Gewichte nach kennen zu lernen. Eine solche Gewichtsbestimmung wird immer nur relativ bleiben, da es unmöglich ist, aus allen Theilen einer ganzen Leiche die gesammte Arsenikmenge auszuziehen und zur Gewichtsbestimmung darzustellen. In einem solchen Falle kann man in die etwas längere Glüh-Röhre eine etwa 2 Zoll lange, eng gewickelte Spirale von feinem blankem Kupferblech stecken und mit der Röhre genau wägen. Man erhitzt dann die Röhre an zwei Stellen, an einer der Flasche näheren zur Bildung eines Spiegels, an der anderen, davon entfernteren, wo das Kupfer liegt, welches alles übrige Arsenik aufnimmt und sich in stahlfarbenes Arsenikkupfer verwandelt. Die Gewichtszunahme der Röhre gibt dann die Arsenikmenge an, welche man als arsenige Säure zu berechnen hat.

---

129. Verfahren bei einer Vergiftung durch Phosphor.

Vergiftungen durch Phosphor geschehen mit der Masse von den Phosphorzündhölzchen und mit dem zur Vertilgung von Mäusen dienenden Phosphorteig. Die Anwesenheit von Phosphor in einer Speise, im Inhalte des Magens oder in Ausgebrochenem ist nur dann beweisbar, wenn noch unoxydirter Phosphor vorhanden ist. Die Anwesenheit von Phosphorsäure beweist nichts, da phosphorsaure Salze in den Nahrungsmitteln und im Thierkörper normale Bestandtheile sind. Ist indessen phosphorige Säure vorhanden, die in einem solchen Falle nur durch Oxydation von vorhanden gewesenem Phosphor entstanden sein kann, so lässt sie sich dadurch nachweisen, dass man die verdächtige Masse in einen Marsh'schen Apparat gibt, worin sie mit Zink und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffgas entwickelt. Das Gas enthält dann Phosphorwasserstoffgas, erkennbar am Geruch und an der Eigenschaft des angezündeten Gases, mit weisser leuchtender Flamme zu brennen, die, dicht gegen eine Porzellanfläche gehalten,